

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Analítica



TESIS DOCTORAL

**Estudio sobre la determinación de Kr-85 en la atmósfera y
en afluentes gaseosos de la industria nuclear**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

María del Carmen Heras Íñiguez

Madrid, 2015

TP
1984
009

María del Carmen Heras Iñiguez



x-53-043963-7

ESTUDIO SOBRE LA DETERMINACION DE Kr-85 EN LA ATMOSFERA
Y EN EFUENTES GASEOSOS DE LA INDUSTRIA NUCLEAR

Departamento de Química Analítica
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1984



BIBLIOTECA

Colección Tesis Doctorales. Nº 9/84

© María del Carmen Heras Iñiguez
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1984
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-39672-1983

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA

ESTUDIO SOBRE LA
DETERMINACION DE Kr-85
EN LA ATMOSFERA
Y EN EFLUENTES GASEOSOS DE
LA INDUSTRIA NUCLEAR.

MEMORIA
para aspirar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas
presentada por

MADRID. 1982

MARIA DEL CARMEN HERAS IÑIGUEZ



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA

TOR: PROF. RAFAEL GALLEGO ANDREU

CIUDAD UNIVERSITARIA
MADRID - 3
TELEFS. 243 02 70
449 77 95

RAFAEL GALLEGO ANDREU, CATEDRATICO Y DIRECTOR DE ESTE DE-
PARTAMENTO

CERTIFICO:

Que el presente trabajo titulado "Estudio sobre la determinación de Kr-85 en la atmósfera y en efluentes gaseosos de la industria nuclear" ha sido realizado por la Licenciada D^a MARIA DEL CARMEN HERAS INIGUEZ en la División de Medio Ambiente del Centro Nacional de Energía Nuclear "Juan Vigón" y en este Departamento de Química Analítica, bajo mi supervisión y la dirección de la Dra. D^a MILAGROS PEREZ GARCIA, constituyendo su Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Madrid, 25 de Mayo de 1982

El presente trabajo ha sido realizado en el Laboratorio de Análisis de Gases de la sección de Radioanálisis División de Medio Ambiente de la Junta de Energía Nuclear, en su Centro Nacional de Energía Nuclear "Juan Vigón" de Madrid.

La autora desea expresar su agradecimiento a la Dra. Dña. Ma del Milagro Pérez García por su dirección y ayuda constante en la realización del trabajo y redacción de la Memoria.

Desea también agradecer al Dr. D. A. Grau Malonda su dirección en las medidas radiactivas de este trabajo y al Dr. D. A. Travesí González su colaboración en las medidas por espectrometría gamma del mismo.

Manifiesta asimismo, su especial reconocimiento al Max-Planck Institut für Kernphysik, Heidelberg-Aussenstelle, Freiburg, por su valiosa colaboración en la comparación de resultados entre su técnica y la de la JEN.

La autora manifiesta también su agradecimiento al Dr. D. L. Gascó Sánchez, Jefe de la División de Medio Ambiente, por su valiosa orientación. A Dña. A. Pérez R. de Llano por su cooperación en la preparación y ejecución del programa de cálculo y a todos los compañeros del Laboratorio de Análisis de Gases por su desinteresada colaboración.

Igualmente, expresa su reconocimiento al Director del Departamento de Seguridad Nuclear y protección Radiológica (Dr. D. J. Petrement) y al Jefe de la Sección de Química Analítica (D. T. Batuecas) así como a todas las personas de las centrales nucleares por las facilidades dadas para la realización del trabajo.

Finalmente mi sincero agradecimiento al Prof. Dr. D. Rafael Gallego Andreu del Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid por haber aceptado apadrinar esta Memoria.

I N D I C E

	<u>Pag.</u>
1. INTRODUCCION	14
1.1 Importancia y necesidad del control analítico del Kr-85	14
1.2 Aportaciones de este trabajo al proceso de desarrollo del control analítico del Kr-85	16
2. APARATOS, PRODUCTOS Y ACCESORIOS	21
2.1 Equipo de referencia de concentración y separación criogénica	21
2.1.1 Tren de purificación	21
2.1.2 Sistema de separación y concentración	21
2.2 Equipo metálico de concentración y separación criogénica	22
2.2.1 Tren de purificación	22
2.2.2 Sistema de separación y concentración	22

	<u>Pag.</u>
2.3 Accesorios de ambos equipos	23
2.4 Equipo de toma de muestra	24
2.5 Equipos de medida radiactiva del Kr-85 y accesorios	25
2.6 Equipo de programación	26
 3. DESARROLLO DEL METODO DE CONCENTRACION Y SE PARACION CROMATOGRAFICA DEL KR-85 Y MEDIDA RADIATIVA POR CENTELLEO LIQUIDO	 28
3.1 Características del Kr y su isótopo Kr-85	28
3.1.1 Propiedades generales	28
3.1.2 Datos físico-químicos	29
3.1.3 Características nucleares	30
3.1.4 Importancia biológica del Kr-85 .	32
 3.2 Separación cromatográfica del Kr	
3.2.1 Fundamentos de la separación en cromatografía gas-sólido	32
3.2.2 Columna cromatográfica-parámetros funcionales	34
3.2.3 Tamices moleculares como fase es- tacionaria en la separación del Kr	34

	<u>Pag.</u>
3.3 Estudio de las técnicas de concentración, separación y muestreo	35
3.4 Procedimiento: principios y fundamento	38
3.5 Montaje y puesta a punto del equipo de referencia de separación y concentración criogénica	39
3.5.1 Calibración del detector de conductividad térmica (C.T.)	40
3.5.2 Estudio de la separación de Kr en las columnas de tamices moleculares TM-1, TM-2 y TM-3.	42
3.5.3 Procedimiento general de concentración y separación	45
3.5.4 Transferencia del Kr concentrado en la trampa de carbón activo "C-2" a los viales de centelleo.	46
3.6 Ensayo en blanco del equipo	46
3.7 Medida radiactiva del Kr-85 por centelleo líquido	47
3.7.1 Espectrómetro de centelleo líquido	48
3.7.2 Estudio de las condiciones experimentales óptimas de medida del Kr-85 en el espectrómetro de centelleo líquido Packard Mod. 3255 Tricarb.....	48

	<u>Pag.</u>
3.7.3 Obtención del valor del fondo de la medida radiactiva	49
3.7.4 Obtención de las curvas de calibrado con Kr-85 patrón	50
3.8 Medida radiactiva de Kr-85 después de concentrado y separado	50
3.9 Estudio de la eficiencia del proceso y volumen muerto de la medida	52
3.9.1 Eficiencia del proceso	52
3.9.2 Volumen muerto de gas recogido en el vial	54
3.9.3 Utilización del portador	55
3.10 Cálculos	57
3.10.1 Muestras sin portador	57
3.10.2 Muestra adicionando portador	58
3.10.3 Muestra de efluentes de instalaciones nucleares	61
3.11 Errores del método	62
3.11.1 Introducción	62
3.11.2 Consideraciones sobre los errores del método.....	63

Pag.

4. MEDIDA RADIATIVA DEL Kr-85 POR CONTADORES PROPORCIONALES Y ESPECTROMETRIA GAMMA E INTERCOMPARACION DE RESULTADOS CON LOS OB <u>T</u> ENIDOS POR CENTELLEO LIQUIDO	66
4.1 Introducci <u>ó</u> n	66
4.2 Medidas radiactivas del Kr-85 con con <u>t</u> adores proporcionales	67
4.2.1 Técnicas de muestreo, separa <u>ci</u> ón y medida radiactiva para el control ambiental del Kr-85 seguido en los laborator <u>io</u> s Max-Plank Institut für Kernphysik Aussenstelle, Freiburgo (RFA)..<	68
4.2.2 Comparaci <u>ó</u> n de resultados obte <u>n</u> idos por centelleo líquido y contadores proporcionales de muestras ambientales tomadas en el C.N.E.N. "Juan Vigón" de Ma <u>d</u> rid (JEN)	69
4.2.3 Comparaci <u>ó</u> n de resultados obte <u>n</u> idos por centelleo líquido y contadores proporcionales de muestras ambientales tomadas en Freiburgo (RFA)	69
4.2.4 Discusi <u>ó</u> n sobre los resultados.	71

	<u>Pag.</u>
4.3 Medidas radiactivas de Kr-85 por espectrometria gamma	71
4.3.1 Descripción del equipo utilizado.	74
4.3.2 Medida radiactiva y límite de detección	74
4.3.3 Consideraciones a su aplicación .	76
5. VARIACIONES Y MEJORAS DEL EQUIPO DE REFERENCIA DE CONCENTRACION Y SEPARACION CRIOGENICA CROMATOGRAFICA DEL Kr-85	78
5.1 Introduucción	78
5.2 Montaje y puesta a punto del equipo metálico de separación y concentración de criptón	79
5.2.1 Ensayo en blanco del equipo	81
5.3 Eficiencia del proceso y volumen muerto de la medida del equipo metálico ..	81
5.3.1 Eficiencia del proceso	81
5.3.2 Volumen muerto de gas recogido en el vial	82
5.4 Cálculos y errores	84
5.5 Estudio comparativo entre ambos equipos: ventajas y desventajas	84

	<u>Pag.</u>
6. APLICACION DEL METODO EN CONTROLES DE Kr-85 AMBIENTALES Y EN EFLUENTES NUCLEARES	88
6.1 Introducción	88
6.2 Muestreos	90
6.2.1 Muestreos ambientales	91
6.2.2 Muestreos en efluentes nucleares.	91
6.3 Determinación de Kr-85 en muestreos am- bientales del Centro Nacional de Ener- gía Nuclear "Juan Vigón"	93
6.3.1 Centro de Energía Nuclear "Juan Vigón"	93
6.3.2 Resultado de las determinaciones.	94
6.4 Determinación de Kr-85, en muestras am- bientales y en efluentes gaseosos de la Central Nuclear "José Cabrera" Zorita .	94
6.4.1 Central Nuclear de Zorita	94
6.4.2 Resultados de los muestreos de los efluentes gaseosos de la Cen- tral Nuclear de Zorita	96
6.4.3 Resultados de los muestreos am- bientales de la Central Nuclear de Zorita	99

Pag.

6.5 Determinación de Kr-85 en muestras ambientales y en efluentes gaseosos de la Central Nuclear de Sta. María de Garoña	102
6.5.1 Central Nuclear de Sta. María de Garoña	102
6.5.2 Resultados de los muestreos de los efluentes gaseosos y ambientales de la Central Nuclear de Sta. María de Garoña	104
6.6 Determinación de Kr-85 en muestreos ambientales y en efluentes gaseosos de la Central Nuclear de Vandellós ..	104
6.6.1 Central Nuclear de Vandellós ..	104
6.6.2 Resultados de los muestreos de los efluentes gaseosos y ambientales de la Central Nuclear de Vandellós	106
6.7 Determinación de Kr-85 en muestreos ambientales de la Central Nuclear de Almaraz	107
6.7.1 Central Nuclear de Almaraz	107
6.7.2 Resultados de los muestreos ambientales de la Central Nuclear de Almaraz	109

	<u>Pag.</u>
6.8 Consideraciones	109
7. CONCLUSIONES	113
8. BIBLIOGRAFIA	123
ANEXO I : Relación de símbolos y abreviaturas utilizadas en el cálculo	131
ANEXO II : Cálculo de errores	134
ANEXO III : Cálculo de la actividad del Kr-85 en muestras ambientales con y sin portador y en efluentes nucleares realizado con el programa Kr-85 .	142
ANEXO IV : Situación actual y futuro previsible de la energía nuclear industrializada	155
ANEXO V : Instalaciones ubicadas en el Centro Nacional de Energía Nuclear "Juan Vigón" - Madrid	163

12

12

1. INTRODUCCION.

1. INTRODUCCION.

1.1 Importancia y necesidad del control analítico del Kr-85

La escasez actual de recursos energéticos hace que la utilización de la fisión nuclear como fuente de energía sea un hecho incontrovertible en el mundo entero. Las nuevas energías posiblemente no podrán tener una aportación importante a corto plazo ya que dependen de tecnologías, que precisan de un período de tiempo para su desarrollo y aplicación a escala industrial. La industria nuclear, pues, se verá obligada a llevar un ritmo acelerado de desarrollo, siendo posible que en un futuro no lejano, gran parte de la energía eléctrica utilizada llegue a ser nuclear. España, como país miembro de la Agencia Internacional de Energía, procurará cumplir con las directrices recomendadas por dicho organismo, las cuales están recogidas en el Plan Energético Nacional para el período 1.978-1.987, que fué discutido en el Pleno del Congreso de los diputados los días 27 y 28 de julio de 1.979, en cuyas líneas a seguir está incluida, como fuente de energía la nuclear.

Este desarrollo necesario de la energía nuclear da lugar a una incorporación continuada de Kr-85 a la atmósfera, como consecuencia de ser este radionucleido un subproducto de la fisión del uranio (1) (47). En la actualidad todo el Kr-85 producido en estos procesos se vierte a la atmósfera ya que, a pesar de los esfuerzos y estudios realizados para concentrarlo y retenerlo, hasta la fecha no ha sido rentablemente posible. A pesar de todo, la totalidad de este gas, actualmente podría contenerse en dos o tres botellas de gas a presión (42).

Aunque la cantidad de Kr-85 vertido a la atmósfera es muy baja, porque las dosis de los efluentes en los centros nucleares de producción son evacuados dentro de unos límites, bajo criterios restrictivos condicionantes, (1) (69), el relativamente largo periodo de semidesintegración de este radionucleido (10,76 años) es razón suficiente para que en un futuro haya de ser tenido en consideración, pese a que todas las estimaciones efectuadas sobre las dosis posibles alcanzables por el Kr-85, afirman que no habrá efectos radiologicamente significativos hasta el próximo siglo (39) (50). No obstante, se llevan a cabo controles e inventarios de producción tanto anuales como acumulativos (7) (8) (41) (65) y actualmente se está estableciendo una red mundial de Centros de Investigación para la obtención de un Balance Internacional de actividad de Kr-85 ambiental, en cuya red tomaremos parte en breve debido a la experiencia adquirida.

Se estudian constantemente asimismo mejoras en los sistemas de purificación y evacuación de efluentes y, por otra parte, son amplísimas las planificaciones de programas de investigación y desarrollo de métodos analíticos para su control y medida, acondicionados todos ellos a las exigencias de cada momento y lugar, con límites de evacuación cada vez más estrictos en relación a la seguridad nuclear.

El interés cada vez más creciente sobre éste tema, a nivel mundial, se hace patente a través de las numerosas reuniones científicas internacionales en las que se aborda el problema analítico de concentración y medida de éste radionucleido (3) (9) (16) (21) (31) (32) (60) (68) y de cuyos

trabajos se desprende el profundo y rápido desarrollo que han experimentado éstas técnicas analíticas y el nivel de aplicación de las mismas en los centros de producción nuclear de la mayor parte de los países del mundo.

1.2 Aportaciones de este trabajo al proceso de desarrollo del control analítico del Kr-85

Para poder contribuir con datos efectivos a este Balance Internacional, ha sido necesario estudiar y desarrollar una nueva técnica analítica de determinación de éste radionucleido, cuyos resultados fuesen equiparables con los obtenidos por las otras técnicas hasta el momento utilizadas en otros Centros de Investigación.

Por otra parte, con la creación del Consejo de Seguridad Nuclear, único organismo competente en materia de Seguridad Nuclear y Protección Radiológica, es de esperar que se establezca un control todavía más estricto, en lo que se refiere a cantidad y calidad de efluentes de instalaciones nucleares incorporados al medio ambiente, dentro de la Industria Nuclear, y la Junta de Energía Nuclear, organismo encargado de todas las actividades de investigación y desarrollo en esta materia, ha de procurar que los citados controles dispongan de asesoramiento y técnicas adecuadas al respecto.

Con este fin hemos procedido al estudio y desarrollo del método de concentración, separación y medida radiactiva del Kr-85 y también a su aplicación; siendo nuestras medidas ambientales y en efluentes de instalaciones nucleares, las primeras que, sobre este radionucleido, se efectúan

en España.

Se ha iniciado este trabajo desarrollando un método de concentración y separación criogénica de Kr-85 en la atmósfera y efluentes gaseosos de instalaciones nucleares, seguida de la medida radiactiva del mismo por centelleo líquido, siguiendo las líneas generales de trabajo, llevadas a cabo en los Centros de Investigación de otros países (17) (24) (60).

Se ha montado un equipo, según las directrices del método de referencia de Stevenson (60), realizando el calibrado y estudio de sus partes constituyentes así como la determinación de la eficiencia del sistema de trampas criogénicas de adsorción y columnas de separación cromatográfica empleadas en el equipo, utilizando gases nobles patrón y fijando los parámetros y condiciones experimentales adecuadas de trabajo. Se ha estudiado, así mismo, la medida radiactiva del Kr-85 por centelleo líquido para obtener condiciones óptimas de recuento, bajo las cuales se han establecido los valores de los parámetros funcionales, eficiencia de recuento y confeccionado las curvas de calibrado correspondientes al equipo de medida, tanto empleando portador como sin él.

Estudiadas igualmente las condiciones de transferencia del Kr-85 separado y concentrado, a los viales de centelleo, se ha determinado la eficiencia y reproducibilidad del método analítico completo, calculando el rendimiento del proceso. Se ha empleado Kr estable como portador para muestras de pequeño volumen y de media o alta actividad (25), y se ha prescindido del mismo para volúmenes superiores a 0,5 m³. Los valores conseguidos para los factores de recuperación

o rendimiento del proceso han sido de órdenes de magnitud aproximadamente iguales a los obtenidos en los laboratorios de otros países (17) (60).

Se ha efectuado un estudio sobre las técnicas de medidas radiactivas del Kr-85, concentrado y separado comparando los resultados con las técnicas de medida radiactiva más idóneas y viables para éste proceso: centelleo líquido y contadores proporcionales. Esta comparación ha sido llevada a cabo por intercambio de muestras ambientales entre nuestro laboratorio y el Max-Planck Institut für Kernphysik, Heidelberg, instalado en Freiburg (República Federal de Alemania), en donde efectúan regularmente el control de éste radionucleído, como hemos indicado anteriormente, y emplean contadores proporcionales en la medida radiactiva del mismo.

Se ha hecho el estudio de medida radiactiva del Kr-85 por espectrometría gamma utilizando gas patrón suministrado por el Bureau National de Metrologie del C.E.A. (Francia), se ha calculado el límite de detección resultando que esta técnica es aplicable a efluentes gaseosos y no efectiva para el medio ambiente.

Desarrollados éstos puntos, a través de la experiencia adquirida tanto en el funcionamiento del equipo en sí, como del método en general, se han efectuado variaciones encaminadas a conseguir un equipo más simplificado sólido y de fácil manejo que nos permitiera, en la medida de lo posible, conseguir mayor facilidad y rapidez de proceso con factores de recuperación o rendimiento comparables a los establecidos, sin pérdida apreciable de eficiencia.

Por último, hemos procedido a la aplicación del método, consiguiendo como hemos indicado ya, los primeros valores de concentración del Kr-85 tanto ambientales como en efluentes de la industria nuclear dentro del campo de la investigación española.

Las primeras medidas han sido efectuadas dentro del recinto del Centro Nacional Juan Vigón J.E.N. Se han realizado igualmente muestreos en las Centrales Nucleares Españolas en operación: Zorita (PWR), Sta. María de Garoña (BWR) y Vandellós (HTCR), tanto a niveles ambientales como en efluentes radiactivos de chimenea de expulsión e instalaciones de dichos centros, pudiendo así contar con valores orientativos de éste radionucleido separado de los otros gases de fisión.

Por último, se han efectuado muestreos en la Central Nuclear de Almaraz, previos al funcionamiento de ésta, como iniciación de un programa de obtención de valores de fondo en lugares de interés dentro de un futuro programa nuclear, datos éstos que servirán en su día de referencia y punto de partida para la evaluación del posible impacto ambiental debido al Kr-85.

**2. APARATOS PRODUCTOS Y ACCE-
SORIOS.**

2. APARATOS PRODUCTOS Y ACCESORIOS

2.1 Equipo de referencia de concentración y separación criogénica

2.1.1 Tren de purificación constituido por:

- Trampa de desecación "A" de 1,5 m. de longitud y 11 mm. de diámetro exterior, rellena de SO_4Ca , de 8 mallas (p. a.)
- Trampa de adsorción "B", de 20 cm. de longitud y 4,5 cm. de diámetro exterior, rellena de tamices moleculares 13 X, granular 1/8" por 3/16".
- Serpentin preenfriador "C" de 1,5 m. de longitud y 11 mm. de diámetro exterior.

2.1.2 Sistema de separación y concentración propiamente dicho formado de las siguientes partes:

- Trampa de adsorción "C-1" rellena con 100 gr. de carbón activo, de 8-12 mallas.
- Columnas separadoras TM-1, TM-2 y TM-3 de 1,5 m. de longitud y 11 mm. de diámetro exterior, rellenas con tamiz molecular 5 A, de 30-60 mallas.
- Detector de conductividad térmica con filamentos Gow-Mac de W-Re de $30\ \Omega$ con registro acoplado

Northrup-Speedomax nº 681. Escala en mV (1 a 100. mV) con velocidades de carta: 1 cm/min., 2 cm/min. y 20 cm/h.

- Trampa final de adsorción "C-2", conteniendo 1 gr. de carbón activo, de 30-50 mallas.
- Manómetro diferencial "M-D".

2.2 Equipo metálico de concentración y separación crio- génica

2.2.1 Tren de purificación constituido por:

- Trampa de desecación "A" de 27 cm. de longitud y 5,5 cm. de diámetro exterior, rellena con 280 gr. de gel de sílice con indicador, granular de 3-6 mm.
- Trampa de desecación "B" de 27 cm. de longitud y 5,5 cm. de diámetro exterior, rellena con 285 gr. de tamices moleculares 13 X, granular 1/8" por 3/16".

2.2.2 Sistema de separación y concentración propiamente dicho formado de las siguientes partes:

- Trampa de adsorción "C'-1" rellena con 186 gr. de carbón activo de 8-12 mallas.

- Columna separadora "TM" de 1,5 m. de longitud y 3/8" de diámetro exterior rellena con tamices moleculares 5 A de 30-60 mallas.
- Detector de conductividad térmica con filamentos Gow-Mac de W-Re de 30 Ω con registro acoplado Northrup-Speedomax Nº 681. Escala en mV (1 a 100 mV) con velocidades de carta: 1 cm/min., 2 cm/min. y 20 cm/h.
- Trampa final de adsorción "C'-2" conteniendo 1 gr. de carbón activo de 30-60 mallas.
- Manómetros diferenciales "MD" y "M'D".

2.3 Accesorios de ambos equipos:

- Rotámetros Dwyer graduados de 0 a 10 l/min. aire para el control de entrada de muestra en los equipos.
- Rotámetros Dwyer graduados de 0 a 1 l/min. aire para el control de gas He.
- Bombas de vacío: AEG tipo EDEA-80K4Y11 y DUO SEAL Mod. 1405.
- Hornos cilíndricos flexibles de 420 W, de 25 cm. de longitud y 10 cm. de diámetro interior, confeccionados con cinta calefactora ELECTROTHERMAL.
- Vasos Dewar de 1, 2 y 5 litros de capacidad.

- Nitrógeno líquido.
- Hielo seco.
- Gas He en botellas suministradas por la S.E.O.
- Grasa de silicona de alto vacío EDWARDS.
- Conectores Swagelok.
- Tubo de plástico de 1/8" de diámetro interno.
- Tubo de cobre de 1/4" de diámetro interno.
- Acetona Carlo Erba.
- Llaves NUPRO Mod. B-4J con conexiones Swagelok 1/4".
- Termómetros de mercurio calibrado de 0°C a 60°C y de 0°C a 300°C.
- Termómetro de alcohol calibrado de -100°C a 20°C.
- Jeringas de vidrio ICO.
- Agujas hipodérmicas de plástico K-1 de 15-5.

2.4 Equipo de toma de muestra constituido de las siguientes partes:

- Bolsas de aluminio plastificado LINDE de 10 litros de capacidad.
- Botellas muestreadoras de acero de 10, 12 y 26 litros de capacidad.
- Adaptadores de las botellas para toma y salida de muestra.

- Colectores para gases de acero inoxidable de 50, 75 y 100 ml. de capacidad.
- Tubo de acero inoxidable de 1/4" y 1/8" de diámetro exterior.
- Conectores rápidos Swagelok.
- Conexiones Swagelok.
- Compresor de aire "Bell & Gosset" Mod. SYC 15-1 presión máxima 12,5 Kg/cm².
- Válvula muestreadora de gases de cuatro vías, Carlo Erba.
- Grupo electrógeno BOSCH Mod. BWSA 2 de 2 kVA.

2.5 Equipos de medida radiactiva del Kr-85 y accesorios

- Espectrómetro de centelleo líquido Packard, Mod. 3255 Tricarb.
- Viales de recuento (frascos de penicilina de vidrio con bajo contenido en K-40) provistos de sus correspondientes tapones de goma de caucho nitrilo y precintos metálicos de aluminio.
- Capsulador.
- Solución centelleadora preparada a partir de 5 gr. de PPO (2,5 -difenil- oxazol), 0,3 gr. de POPOP (p-bis-2 (5-fenil-oxazolil)-benceno) en un litro de tolueno.
- Gas Kr-85 patrón suministrado por la Sociedad Española del Oxígeno (SEO), de baja actividad, determinada en los laboratorios del Max-Plank Institut, Heidelberg (RFA) empleando como técnica de medida contadores proporcionales.

- Gas Kr-85 patrón suministrado por el CEA de alta actividad.
- Espectrómetro de Ge-Li coaxial de 47 mm. de diámetro y 59 mm. de longitud. Canberra serie 7000.
- Amplificador Canberra Mod. 1412.
- Analizador multicanal. Canberra Mod. 8100.
- Viales de vidrio de 5 ml.
- Tapones de goma de silicona.

2.6 Equipo de programación compuesto de las siguientes partes:

- Computador Hewlett Packard, serie 1000 con 100 K de memoria.
- Memoria auxiliar en disco DISC DRIVE, Hewlett Packard Mod. 7900 A.
- Pantalla de entrada de datos Hewlett Packard Mod. 2621 A.
- Impresora Hewlett Packard Mod. 2631 B.

27

3. DESARROLLO DEL METODO DE CON-
CENTRACION Y SEPARACION CRIO-
GENICA CROMATOGRAFICA DEL
Kr-85 Y MEDIDA RADIATIVA POR
CENTELLEO LIQUIDO.

3. DESARROLLO DEL METODO DE CONCENTRACION Y SEPARACION CRIOGENICA CROMATOGRAFICA DEL Kr-85 Y MEDIDA RADIACTIVA POR CENTELLEO LIQUIDO.

3.1 Características del Kr y su isótopo Kr-85

3.1.1 Propiedades generales

El nombre del criptón viene del griego κρυπτος que significa escondido y es debido a su tardío descubrimiento por RAMSEY Y TRAVERS en 1.898 por destilación lenta del aire líquido (51). En los últimos cm^3 de dicha destilación, los citados autores aislaron una mezcla gaseosa inactiva, de la cual pudieron separarse dos gases más pesados que el argón ya conocido, de espectros característicos nuevos y que denominaron criptón y xenón. La primera producción comercial se efectuó en 1930 por G. Claude.

El criptón es un gas noble incoloro, inodoro y generalmente inerte. No obstante se ha demostrado que es capaz de formar enlaces iónicos o covalentes con algunos elementos altamente reactivos tales como el flúor y el oxígeno. Se ha demostrado también que este gas puede ser físicamente atrapado en la estructura molecular de algunas moléculas orgánicas formando clatratos, habiéndose estudiado incluso la técnica de preparación de clatratos radiactivos con Kr-85 (4) (38), lo que podrá tal vez ofrecer una futura posibilidad de almacenamiento de este radionucleido.

3.1.2 Datos físico-químicos (6) (23)

- Número atómico: 36
- Peso atómico: 83,80
- Punto de fusión: $-156,6^{\circ}\text{C}$
- Punto de ebullición: $-152,3 \pm 0,10^{\circ}\text{C}$
- Punto triple: $-157,2^{\circ}\text{C}$, 548,2 mm. Hg
- Punto crítico: $-63,8^{\circ}\text{C}$, $4,12 \cdot 10^4$ mm. Hg
- Densidad: 3,733 gr/l (0°C , 760 mm. Hg)
- Radio atómico: 4,0 Å
- Tensión de vapor: a $-195^{\circ}\text{C} \approx 2$ Torr
- Potencial de ionización: 14 eV
- Energía de ionización: 24 eV

Su concentración volumétrica en aire es 1,14 ppm y por consiguiente $4,85 \cdot 10^{12} \text{ m}^3$ en toda la atmósfera.

Su concentración volumétrica en agua a 15°C es de $6,2 \cdot 10^{-8}$, esto da un máximo de $8,6 \cdot 10^{10} \text{ m}^3$ de Kr disueltos en el agua del globo, es decir, menor del 2% del Kr atmosférico.

La composición isotópica del Kr y la abundancia correspondiente en tantos por cientos es la siguiente: Kr-78 (0,354); Kr-80 (2,27); Kr-82 (11,56); Kr-83 (11,55); Kr-84 (56,9); Kr-86 (17,57). Los isótopos radiactivos del Kr incluyen números de masa de 74-77, 79, 79m, 81, 81m, 85, 85m, 87-95 y 97. Algunos de éstos, tienen existencia natural en trazas insignificantes. El Kr-85 se

encuentra en la atmósfera en una pequeña proporción, debido a los mecanismos de fisión espontánea del uranio y del torio, y a las reacciones de captura de neutrones por los rayos cósmicos, y su interacción con el Kr-84 atmosférico, considerándose esta producción muy baja, no superior a 14 Ci, prácticamente indetectable y despreciable con respecto al inventario total de este radionucleido en el mundo (56).

Los isótopos del criptón formados por la fisión del uranio 235 y su correspondiente rendimiento son los siguientes: (14)

Isótopos estables: Kr-83 (0,56%)
Kr-84 (1,04%)
Kr-86 (2,02%)

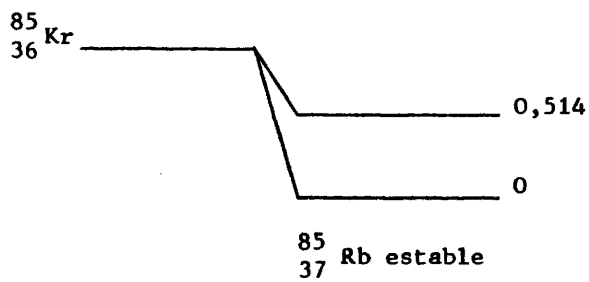
Isótopos radiactivos:

Kr-85 (0,29%)
Kr-87 -
Kr-88 -

2.1.3 Características nucleares

El Kr-85 tiene una vida media de 10,76 años y su esquema de desintegración es muy sencillo, emitiéndose solamente dos radiaciones β y un solo fotón γ pasando a $^{85}_{37}\text{Rb}$ estable.

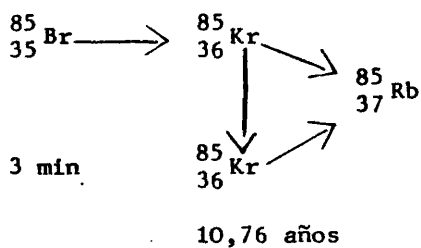
El esquema de desintegración según Martín (14) (1973) es el siguiente:



El rendimiento térmico de fisión en el caso del Kr-85 es de (42):

- 0,293 para la fisión del U-235
- 0,580 para la fisión del U-233
- 0,127 para la fisión del Pu-239

y el esquema de desintegración de la cadena es el representado a continuación



3.1.4 Importancia biológica del Kr-85

El Kr-85 por ser químicamente inerte, no está implicado generalmente en procesos biológicos. No obstante es absorbido en los tejidos del cuerpo por inhalación y disolución. El Kr se caracteriza por su baja solubilidad en la sangre, alta solubilidad en los lípidos y rápida difusión en los tejidos, y por otro lado la dosis principal de radiación, es sufrida en la superficie externa de la piel, tejido particularmente poco radiosensible.

3.2 Separación cromatográfica del Kr

3.2.1 Fundamentos de la separación en cromatografía gas-sólido

La separación de los constituyentes de una mezcla gaseosa en la que puede estar implicado el Kr se resuelve en general por cromatografía gas-sólido sobre adsorbentes adecuados (51).

La separación en cromatografía de adsorción está basada en el principio de las diferencias que se originan en las presiones de vapor de los componentes, cuando una mezcla gaseosa o vapores se ponen a una temperatura determinada en contacto con productos que poseen propiedades adsorbentes, resultando por consiguiente diferencias de adsorción de los compuestos sobre el soporte activo, lo que origina la separación.

La magnitud de la adsorción en el equilibrio depende de la temperatura, presión del gas, y del área eficaz de la superficie del sólido.

Cuando ocurre la adsorción, las moléculas de gas se inmovilizan, o su movimiento queda restringido a desplazamientos en solo dos direcciones. Por tanto los procesos de adsorción van acompañados de una disminución de energía libre y de acuerdo con la ecuación termodinámica

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

ΔH debe de ser siempre negativo lo que implica que la magnitud de la adsorción en condiciones de equilibrio, aumenta al disminuir la temperatura.

La cromatografía gas-sólido es un método de separación por desplazamientos sucesivos de equilibrios "adsorción-disolución" sobre dos fases: una sólida fija y otra móvil de flujo constante (gas portador). Si se introduce en la cabeza de la columna, donde se encuentra la fase fija, un soluto cualquiera, éste es arrastrado por el gas portador y en cada punto se establece un equilibrio entre la fracción de soluto retenido en la fase fija y la que permanece en la fase móvil cuyo coeficiente K es denominado coeficiente de reparto.

La relación existente, a una temperatura dada, entre la cantidad de gas adsorbido en el equilibrio y la

presión del mismo, es lo que se conoce como isoterma de adsorción para una determinada fase estacionaria o adsorbente y es la responsable de la forma de los picos correspondientes, observados en los cromatogramas.

3.2.2 Columna cromatográfica-parámetros funcionales

La eficiencia de la columna de separación no solo es función del adsorbente utilizado sino también de su longitud, pues en efecto las bandas del gas adsorbido que emigran a velocidades diferentes estarán tanto más separadas cuanto mayor es el recorrido, de aquí que sea preciso llegar a un compromiso entre longitud, diámetro de la columna y velocidad de gas portador a fin de obtener las condiciones óptimas de separación para cada caso en estudio.

3.2.3 Tamices moleculares como fase estacionaria en la separación del Kr

Los tamices moleculares utilizados como fase estacionaria en las separaciones cromatográficas del Kr son, como es sabido, zeolitas artificiales tetraédricas de SiO_2 y AlO_4 , que al ser activadas bajo condiciones determinadas de temperatura a vacío, generalmente pierden su agua de hidratación, dando lugar a cavidades porosas uniformes, de tamaño molecular de determinados diámetros en los cuales tiene lugar la adsorción.

Los tamices moleculares por su parte, en relación con otros adsorbentes, cuya acción selectiva se funda principalmente en su punto de ebullición y su temperatura crítica, es el que menor cantidad de O_2 y N_2 adsorbe a la tem-

peratura de -196°C , lo que es de gran interés para nuestro caso en estudio. La selectividad de estos tamices como hemos indicado, es variable con la temperatura, -196°C (temperatura del nitrógeno líquido) adsorbe el O_2 pero no sensiblemente el N_2 , por el contrario a temperatura más alta (-75°C o más) existe adsorción de N_2 en mayor cantidad que de O_2 (42).

La activación de los tamices se realiza por lo general elevando su temperatura o descendiendo la presión (a vacío) o por asociación de ambos factores. El modo de proceder en su activación influye en su acción selectiva posterior. La activación a temperatura baja disminuye la posterior adsorción del O_2 y a temperatura alta la facilita.

Dadas las características de los tamices moleculares, hemos elegido para nuestro estudio en cuestión, sobre la separación cromatográfica del Kr, los tamices moleculares 5 A, y su regeneración se ha efectuado a 350°C .

3.3 Estudio de las técnicas de concentración, separación y muestreo

Dada la baja concentración de Kr-85 en la atmósfera es preciso efectuar un enriquecimiento previo y subsiguiente purificación antes de realizar su medida radiactiva.

Inicialmente las separaciones y purificaciones se llevaron a cabo por medio de reacciones químicas y procesos de combustión (55), actualmente las técnicas más generalizadas están basadas en concentraciones criogénicas sobre adsorbentes y separaciones cromatográficas.

Los sistemas de adsorción criogénicos utilizados en la bibliografía consultada, están fundados en los mismos principios físicos de la variación del poder de adsorción de las sustancias en relación con la presión y la temperatura a que estén sometidas. Estos sistemas están constituidos por una serie de trampas y columnas cromatográficas rellenas de adsorbentes adecuados a temperaturas y presiones determinadas, cuya complejidad está en función del método utilizado (3) (9) (17) (21) (33) (60).

De modo general, el método más empleado consiste en, mediante vacío hacer pasar la muestra a través de las diferentes trampas; primeramente por un desecante para retener la humedad y por un adsorbente para retener el CO_2 , llegando así a la trampa con el adsorbente adecuado donde es retenido el Kr-85 junto con el O_2 , N_2 y demás gases nobles. Por calentamiento, bajo corriente de He, son eliminados el O_2 , N_2 , Ar, procediendo al paso de los gases nobles, igualmente bajo corriente de He, a las trampas o columnas separadoras rellenas de los adsorbentes determinados para la separación y purificación del Kr-85 por sucesivas eluciones.

El carbón activo a la temperatura del aire líquido, es el adsorbente utilizado prácticamente en casi todos los laboratorios para la concentración del Kr-85. La separación y purificación, la mayoría las llevan a cabo con tamices moleculares (9) (24) (60) (62), aunque también se realizan mezclas de distintos adsorbentes con carbón activo (17) e incluso solamente con carbón activo (3) (21) (40) (61).

Existen algunas técnicas, que, aunque basadas igualmente en los mismos principios de concentración y separación, se apartan de la línea general del método descrito siguiendo procedimientos particulares, así por ejemplo Botlino (3) realiza la concentración en columna cromatográfica con calentamiento giratorio, mientras Pannetier y Farges (20) (42) hacen la separación sobre una aleación equimolecular de Zr-Ti.

La toma de muestra para análisis ambientales, se lleva a cabo generalmente en lugares previamente seleccionados, bien a nivel del suelo o a diferentes alturas (20) (33) (42), llenando por medio de un compresor un cilindro o botella metálica de volumen determinado, al que previamente se ha hecho el vacío y pesado (60) (65) (66) (68).

La dimensión de la muestra es un factor importante y decisivo en el método de análisis. Las muestras pequeñas son fáciles de conseguir pero requieren la adición de portador para facilitar la separación. Para separaciones libres de portador las muestras han de ser de dimensiones superiores a $0,25 \text{ m}^3$ (60). En tomas de muestra de elevadas dimensiones, para muestreos continuos, se precisa un enriquecimiento previo. El aire se bombea igualmente por medio de un compresor, a través de adsorbentes, generalmente carbón activo, sometidos éstos a presiones y temperaturas adecuadas, durante intervalos más o menos largos de tiempo. Posteriormente se procede a pasar la fracción de gas, concentrada en el adsorbente a recipientes adecuados (2). En controles atmosféricos de este tipo se han efectuado tomas de muestras a lo largo de 5 ó 6 días, de $5 \text{ a } 10 \text{ m}^3$ de aire (61). Empleando mayores cantidades de adsorbente en trampas de purificación de grandes

dimensiones, en el mismo plazo de tiempo se han llegado a conseguir muestras de hasta más de 50 m^3 de aire (62).

Los factores que intervienen en un muestreo son muy diversos. En relación al punto de muestreo, se ha de tener en cuenta la situación del mismo respecto al foco emisor, condiciones meteorológicas como dirección del viento, estabilidad, etc., y en cuanto al modo de efectuarlo, la velocidad de bombeo regular y constante es igualmente decisiva. El tiempo y momento de muestreo, viene determinado, según el centro de producción, por el desarrollo de los procesos, en función de las máximas emisiones del radionucleido en estudio, pues dos muestras consecutivas pueden contener, para el mismo punto, concentraciones diferentes (21).

Contemplando estas consideraciones, los equipos de muestreo se diseñan y acondicionan según las exigencias de cada caso (5) (42) (66).

En algunas de las técnicas expuestas, cuando el contenido de Kr-85 en la muestra es muy pequeño, para mejor resolución y eficiencia de las separaciones, se puede utilizar Kr estable como portador (33) y también cuando la muestra tomada es menor de $0,25 \text{ m}^3$ (60).

3.4 Procedimiento: principios y fundamento

En este trabajo se ha desarrollado un método para la determinación de Kr-85 de concentración y separación criogénica cromatográfica y medida por centelleo líquido, fundamentado esencialmente en los métodos citados

por la EPA (Environmental Protection Agency) (30).

Las operaciones de concentración a efectuar en nuestro sistema de adsorción criogénica y subsiguientes purificaciones, están basadas en los principios físicos antes citados, de la variación del poder de adsorción de determinados adsorbentes en relación con la presión y temperatura a que estén sometidos.

La muestra a analizar, debido al vacío del sistema atraviesa las distintas trampas siguiendo un orden determinado: Primeramente pasa a través de un tren de purificación donde queda retenida la humedad y el CO_2 , pasando subsiguientemente por una trampa de carbón activo, a la temperatura del nitrógeno líquido, donde es retenido el Kr junto con los demás gases que le acompañan, (O_2 , N_2 , Ar, Xe) etc. Por calentamiento del carbón activo bajo corriente de He, son eliminados el O_2 , N_2 y Ar, siendo el Kr entonces separado y purificado por sucesivas eluciones criogénicas, en columnas cromatográficas, de tamices moleculares, quedando últimamente de nuevo retenido en carbón activo, a la temperatura del nitrógeno líquido, para proceder posteriormente a la medida radiactiva del mismo.

3.5 Montaje y puesta a punto del equipo de referencia de separación y concentración criogénica

El equipo para la separación y concentración criogénica de Kr-85, se diseñó siguiendo como método de referencia el de Stevenson (60) y se construyó al igual que aquel, todo el de vidrio. Está formado por una línea

múltiple de vacío con trampas interconectadas entre sí, llevando incorporada una célula de conductividad térmica, para el control de detección (Fig. 1).

A continuación se detallan las partes esenciales del equipo y sus funciones correspondientes.

Tren de purificación:

- Trampa A de desecación, con SO_4Ca .
- Trampa B de tamices moleculares 13 X, para retención de CO_2 y resto de humedad.
- Serpentin de preenfriamiento C.

Sistema de concentración criogénico:

- Trampa de adsorción C-1 de carbón activo, de 8-12 mallas.
- Trampas de separación TM-1, TM-2, TM-3 de tamices moleculares 5 A, de 30-60 mallas.
- Trampa de carbón activo C-2, de 30-50 mallas, para la recogida final del Kr.
- Detector de C.T. conductividad térmica, para el control de las sucesivas purificaciones, con registro incorporado.
- Manómetro diferencial "M.D." y cabeza de Pirani para el control del vacío del sistema y del proceso.

3.5.1 Calibración del detector de conductividad térmica (C.T.)

Para la calibración de la célula de detección

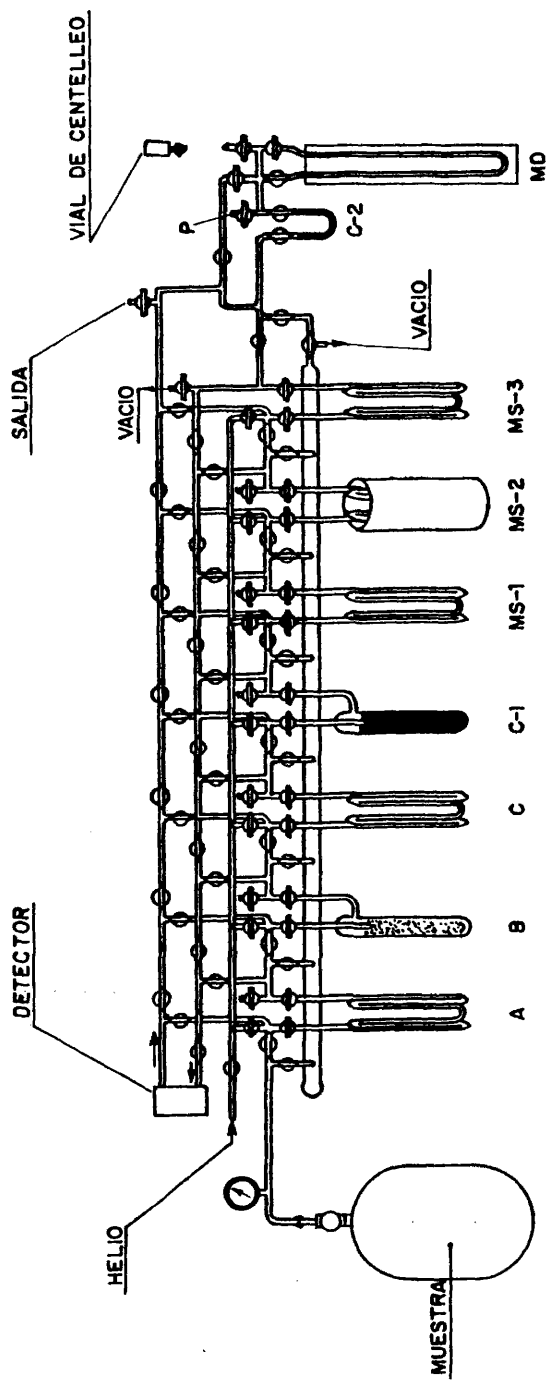


FIG. 1-EQUIPO DE VIDRIO DE CONCENTRACION Y SEPARACION CRIOGENICA DE CRIPTON.

se montó en serie con el detector una columna cromatográfica de acero inoxidable de 2 m. de longitud y 1/4" de diámetro externo de tamices moleculares, de las mismas características que los de las columnas del sistema, y se inyectó una mezcla de Kr y aire determinando, a partir de los cromatogramas resultantes, el factor de respuesta del detector.

3.5.2. Estudio de la separación de Kr en las columnas de tamices moleculares TM-1, TM-2, y TM-3.

Dada la complejidad del sistema se procedió, después de un acondicionamiento adecuado de los adsorbentes de las trampas, a efectuar la comprobación y estudio de las condiciones óptimas de concentración y separación de cada una de las trampas del sistema individual y conjuntamente.

Por medio de una válvula muestreadora, dispuesta a la entrada, se inyectaba cantidades determinadas de una mezcla patrón de criptón y aire, estando las columnas introducidas en baños de hielo seco con acetona. Para acortar los tiempos de retención entre el Kr y el N_2 , una vez eluido el Kr y antes de emerger el N_2 se procedió a calentar la columna a temperatura ambiente, introduciéndola en un baño de agua.

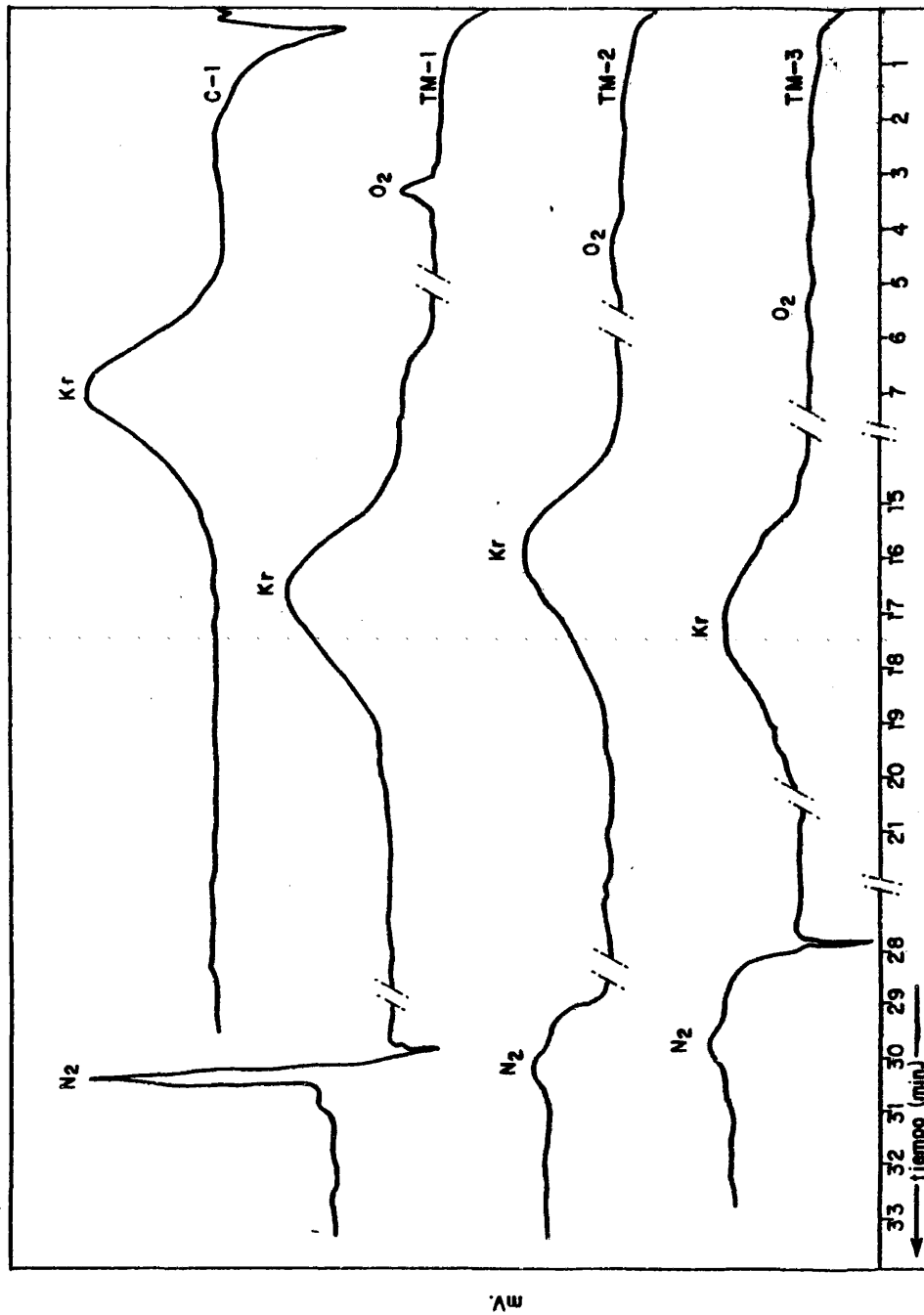
Efectuadas estas experiencias, se hizo igualmente el estudio de las condiciones óptimas de concentración y separación con las trampas interconectadas entre sí. Para ello, siguiendo el procedimiento que detallamos a continuación, se hizo atravesar He como gas de arrastre con cantidades variables de Kr y aire, por el tren de purifi-

cación y la trampa de carbón activo, previamente a las columnas de separación, realizando por tanto el paso de los gases a través del sistema completo y su detección a la salida de la trampa "C-1" y de cada columna "TM-1", "TM-2", y "TM-3" (cromatograma de la figura 2).

A lo largo de todas estas experiencias, se fueron constatando los puntos que citamos a continuación:

- El pico correspondiente al Kr emerge de la trampa de carbón activo "C-1" a temperatura ambiente.
- En las columnas cromatográficas "TM-1", "TM-2" y "TM-3", los picos emergen siempre en el siguiente orden: Ar, O₂, Kr, N₂ y Xe.
- Los tiempos de retención en estas columnas son función del grado de activación de las mismas, por lo que conviene no realizar un nuevo análisis sin previamente proceder a su activación.
- La separación Ar-O₂ sólo se puede apreciar cuando la activación previa de las columnas ha sido correcta.
- La resolución entre picos es siempre mayor que la unidad, a la temperatura del hielo seco con acetona.
- Antes de iniciar un nuevo proceso, es preciso someter a un calentamiento previo adecuado de 300° C, a cada una de las trampas y columnas cromatográficas durante un tiempo no inferior a 4 horas.

4/1



3.5.3 Procedimiento general de concentración y separación

Se introduce la muestra en el equipo, a flujo controlado, a razón de 5 l/min. aproximadamente, atravesando primeramente un tren de purificación formado por: la trampa "A" de SO_4Ca donde es retenido el H_2O , la trampa "B" de tamices moleculares 13 X, que retiene el CO_2 y restos de humedad, y por la columna de preenfriamiento "C" a la temperatura del nitrógeno líquido (*) para ser finalmente retenida en la trampa de carbón activo "C-1" igualmente enfriada a la temperatura del nitrógeno líquido. Terminado el paso de la muestra, el O_2 , N_2 , y Ar son eliminados del carbón activo elevando la temperatura desde -196°C hasta la temperatura del hielo seco con acetona y realizando un arrastre con gas He a razón de 1 l/min. y presión atmosférica. Este arrastre es monitorizado en la célula de C.T. por medio del registro gráfico de la misma. Terminado este primer paso, se dirige el flujo gaseoso a la primera trampa de tamices moleculares "TM-1", previamente enfriada a la temperatura del nitrógeno líquido, subiendo la temperatura en "C-1" a la temperatura ambiente y después a 200°C . Los gases nobles restantes retenidos en "TM-1" son eluidos en corriente de He a 0,4 l/min. y a la temperatura del hielo seco con acetona. Monitorizando esta elución se

(*) A fin de que en esta columna, debido a la baja temperatura no se concentren óxidos de nitrógeno que podrían dar lugar a explosiones, el paso del flujo gaseoso debe realizarse a una presión de media atmósfera, controlando esta presión por medio del manómetro diferencial.

deja pasar a la segunda columna "TM-2" enfriada a la temperatura del nitrógeno líquido exclusivamente la fracción correspondiente al Kr. De modo similar se procede con el paso a la columna "TM-3" recogiendo por fin el Kr en la trampa "C-2" de carbón activo, enfriada con nitrógeno líquido.

3.5.4 Transferencia del Kr concentrado en la trampa de carbón activo "C-2" a los viales de centelleo

Terminado el proceso de recogida del Kr en la trampa de carbón activo "C-2", se comunica dicha trampa de modo exclusivo con la línea de vacío y controles del mismo y se procede a eliminar el gas portador He que pueda contener ésta, manteniendo la temperatura del nitrógeno líquido en la trampa, y el vacío en la línea de salida y manómetro diferencial "M.D.", durante un intervalo de 30 minutos. Transcurrido este tiempo, por calentamiento, inicialmente a temperatura ambiente y posteriormente a 2002 C se transvasa el Kr retenido, al vial de centelleo a través de una aguja hipodérmica, conectada en el cono de salida "S" e introducida en el vial de centelleo, previamente preparado para estos fines.

3.6 Ensayo en blanco del equipo

Para la obtención del blanco del equipo se efectuó el proceso completo (Apartados 3.5.3 y 3.5.4) sin introducción de muestra, haciendo pasar exclusivamente el gas de arrastre He bajo las condiciones citadas en dichos apartados.

Finalizado el proceso total, una vez transferido el gas al vial de centelleo, se obtiene una lectura en el manómetro diferencial, que teniendo en cuenta el volumen del vial y la temperatura, conduce a un volumen de gas constante en condiciones normales correspondiente al volumen residual del portador y que se considera como valor del blanco del proceso analítico en sí, ascendiendo a 0,194 ml.

3.7 Medida radiactiva del Kr-85 por centelleo líquido

Uno de los métodos de medida de la radiactividad del Kr-85 en la atmósfera y efluentes, que más ha sido utilizado y continúa siéndolo, es el consistente en expandir el Kr-85, separado, purificado y concentrado en una solución centelleadora para ser posteriormente medida la actividad de la solución con espectrómetro de centelleo líquido (2) (3) (9) (10) (16) (17) (24) (32) (33) (40) (58) (60) (68). Dentro de ésta técnica algunos utilizan centelleador plástico, por considerar que presenta ventajas en cuanto a la limitada solubilidad del Kr en disolventes orgánicos (54).

El hecho de que los gases nobles más pesados son apreciablemente solubles en los hidrocarburos aromáticos, comúnmente usados como disolventes en centelleo líquido, hace prácticamente cuantitativa la determinación de gases nobles radiactivos en centelleo líquido (24), de aquí, que esta técnica de medida, utilizada también por nosotros, sea la más generalizada y referenciada repetidamente por la EPA (30), como ya se ha indicado al exponer el procedimiento de nuestro método (25).

3.7.1 Espectrómetro de centelleo líquido

El espectrómetro de centelleo líquido utilizado es un Packard Tricarb Mod. 3255, provisto de dos tubos fotomultiplicadores en coincidencia, con dos canales de conteaje, fuente patrón de Ra-226, para determinación de la eficiencia de conteaje, con la posibilidad de medir de forma automática, sin ajuste de ventana, H-3, C-14, I-125 y capaz de contar automáticamente 300 muestras.

3.7.2 Estudio de las condiciones experimentales óptimas de medida del Kr-85 en el espectrómetro de centelleo líquido Packard, Mod. 3255 Tricarb

Se inició este estudio, dadas las características de la solución que se va a medir, estudiando la relación óptima entre volúmenes de líquido de centelleo y de Kr-85. Para ello se llevaron a cabo una serie de ensayos en viales de centelleo de vidrio especial con bajo contenido en K-40, con tapones de goma de caucho nitrilo, con precintos metálicos y líquido contelleador (PPO-POPOP con tolueno). Se introdujo en dichos viales diferentes cantidades de líquido contelleador y cantidades igualmente variables de Kr-85 patrón, por inyección después de cerrados. y se procedió seguidamente a su medida radiactiva.

De estas experiencias se establecieron las siguientes bases:

- Los tapones deben hacer un cierre perfectamente estanco y duradero para evitar fugas del Kr-85, pues aunque el Kr es soluble en

tolueno, el gas se desprende y tiende a ocupar la parte superior vacía del vial.

- Para que esta parte superior vacía sea mínima, es preciso realizar el vacío previamente en los viales, durante un intervalo de 30 min. inyectando seguidamente el Kr-85 e inmediatamente después el líquido de centelleo hasta igualar la presión interna del vial y la exterior.

Una vez fijadas estas condiciones, se procedió a la obtención del factor de mérito máximo G, variando el nivel de discriminación. El valor de G viene dado por:

$$G = \frac{\epsilon^2}{F} \quad \text{siendo:}$$

ϵ = eficiencia del recuento
 F = fondo

Para ello, una vez situado el nivel inferior en cero, se fué desplazando el nivel superior hasta conseguir un valor de G máximo. Después, con el nivel de discriminación superior fijo se desplazó el nivel inferior hasta obtener un valor máximo de G.

3.7.3 Obtención del valor del fondo de la medida radiactiva.

Para la obtención del valor del fondo, se dispusieron diez viales, en los que se realizó el proceso de llenado con centelleador, en las condiciones antes citadas, pero sin introducir Kr-85 y se procedió a la medida

de su actividad durante un intervalo de tiempo de 200 minutos, distribuido en 2 recuentos de 100 minutos.

3.7.4 Obtención de las curvas de calibrado con Kr-85 patrón

Las curvas de calibrado correspondientes a la medida radiactiva de Kr-85 se efectuaron inyectando cantidades variables de Kr-85 patrón en viales de centelleo en las condiciones experimentales óptimas expuestas a razón de diez determinaciones o viales por valor estipulado, y midiendo éstos el tiempo necesario.

En la figura 3, se expresan los resultados de la calibración de la eficiencia de recuento en tantos por ciento respecto al volumen de patrón inyectado en condiciones normales. En la gráfica se observa que al aumentar el volumen de patrón, disminuye la eficiencia, efecto normal, ya que, para una cantidad constante de centelleador, la capacidad de disolución del tolueno es menor a medida que aumenta el volumen del criptón.

El límite de detección para el método, es función del fondo del contador de centelleo líquido usado, del volumen de aire recolectado y del tiempo de medida. En nuestro caso podemos considerar para 1 m^3 de muestra y 200 min. de recuento (27), un límite de detección de 2 pCi/m^3 .

3.8 Medida radiactiva del Kr-85 después de concentrado y separado

Realizada la transferencia del Kr al vial, se

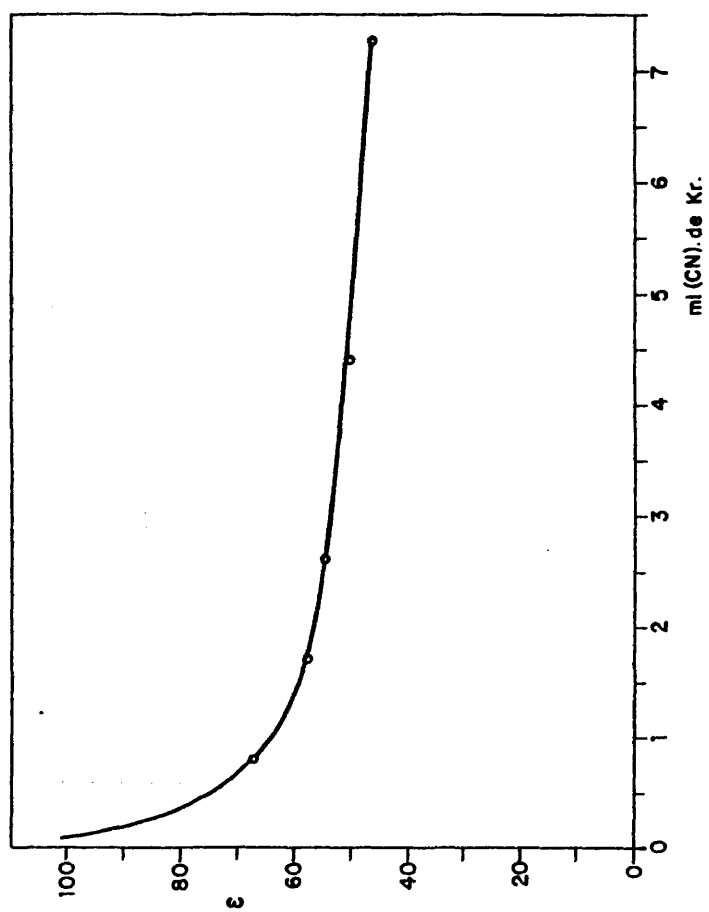


FIG-3. CURVA DE CALIBRADO DEL Kr-85 PATRON.

procede a su llenado con líquido centelleador hasta alcanzar en éste la presión atmosférica, efectuando seguidamente su medida radiactiva, según las condiciones estipuladas.

3.9 Estudio de la eficiencia del proceso y volumen muerto de la medida

3.9.1 Eficiencia del proceso

Para la determinación del volumen efectivo del criptón recogido en el vial, se fueron introduciendo cantidades variables de criptón patrón en el equipo con el gas portador helio, realizando el proceso de separación en las tres columnas "TM-1", "TM-2" y "TM-3" y su concentración en la trampa final de carbón activo "C-2", procediendo del modo ya indicado (Apartado 3.5.4), a su transferencia al vial de centelleo. A partir de los valores correspondientes a la presión y temperatura de éste último paso y el del volumen del vial, se determina el volumen de gas transferido al vial en condiciones normales. Seguidamente se realizaba la medida radiactiva de éste, procediendo del modo indicado en el apartado anterior y de cuyo valor se deduce, partiendo de la actividad específica del patrón introducido, el volumen efectivo del criptón recuperado. Con los datos obtenidos en éstas experiencias, se ha hecho la representación gráfica de la relación volumen de criptón recuperado / volumen de criptón introducido (Gráfica 4: "A"). Considerando para todas estas experiencias, constante el caudal de gas portador ($C_{He} = k$, las ordenadas representarán concentraciones:

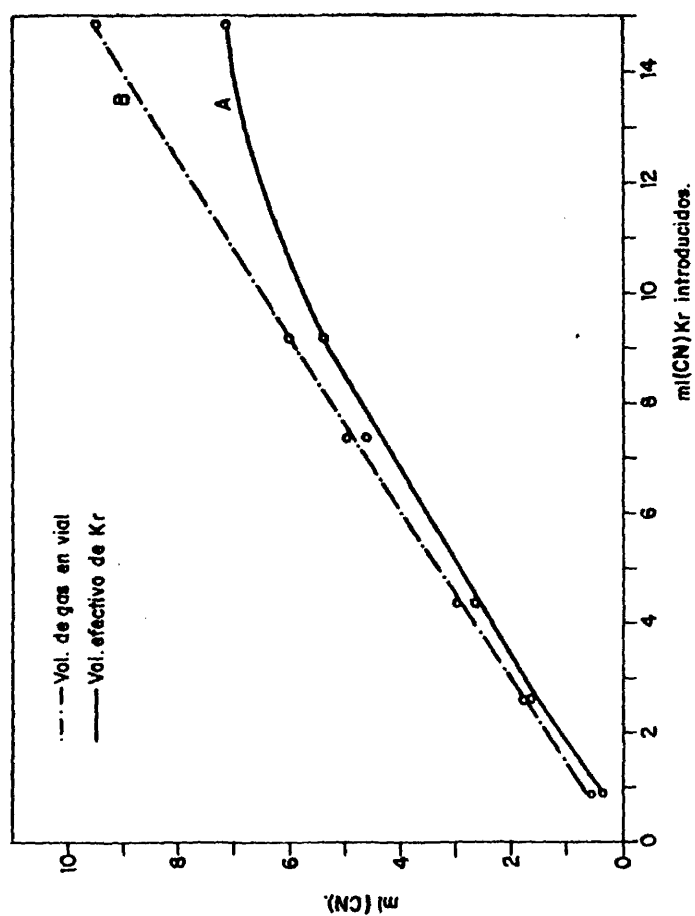


FIG. 4—GRAFICA COMPARATIVA ENTRE EL VOLUMEN DE GAS RECOGIDO EN EL VIAL "A" Y EL CRIPTON CORRESPONDIENTE A DICHO VOLUMEN "B" EN FUNCION AMBOS DEL CRIPTON INTRODUCIDO EN EL SISTEMA PARA EL EQUIPO DE VIDRIO.

volumen Kr/C_{He} , y las abscisas el volumen de criptón adsorbido en "C-2") se obtiene una isoterma lineal con desviaciones muy apreciables para valores de criptón inferiores a 2 ml. y superiores a 9 ml. Su pendiente representa la eficiencia del proceso, que para volúmenes comprendidos entre los valores límites citados es del 62%. Determinada la eficiencia para los puntos correspondientes a volúmenes inferiores a los 2 ml. resultó ser significativamente baja.

En el caso de muestras ambientales, esta baja eficiencia corresponde a los análisis efectuados con muestras inferiores al m^3 de muestra.

3.9.2 Volumen muerto de gas recogido en el vial

En la representación gráfica de la relación volumen de gas en el vial/volumen de criptón introducido en el equipo, (Gráfica 4: "B") se obtiene igualmente una función lineal que debería tener la misma pendiente que la "A", siendo por tanto paralelas si todo el gas contenido en el vial correspondiese al criptón recuperado, sin embargo se observa que ambas rectas divergen, tanto más cuanto mayores son los volúmenes de criptón incorporados al sistema. Esto indica que junto al criptón va incorporándose un volumen creciente de portador, Volumen muerto. Su valor es la diferencia entre el volumen de gas calculado en el vial y el volumen de Kr medido o recogido.

Si partimos del supuesto de que este volumen muerto está integrado por gas helio adsorbido a su vez con

el criptón, y representamos los valores de éste en función de la concentración de criptón (volumen de criptón introducido/ C_{He}) obtendremos la gráfica nº 5 según la cual el incremento de volumen con la concentración se podría posiblemente interpretar como un atrapamiento de moléculas de helio entre las de criptón adsorbidas. Este fenómeno presenta su valor mínimo para volúmenes de criptón de órdenes de 3 ml., incrementándose para valores inferiores debido posiblemente a una mayor superficie de adsorción libre y adquiriendo valores superiores para concentraciones de criptón en los que el fenómeno de adsorción deja de tener una isoterma lineal.

3.9.3 Utilización del portador

En los muestreos ambientales inferiores a 1 m^3 de aire, según hemos indicado, el volumen de criptón concentrado y separado entra dentro de los valores límites de baja eficiencia de recuperación y altos volúmenes muertos, lo que puede conducir a falsear los resultados, por lo que sería conveniente la adición de portador.

Por otra parte, el criptón comercial contiene siempre pequeñas cantidades de Kr-85, que incrementan el error del método, alto en sí (Ver Apartado 3.11.2), llegando a valores incluso del 90% (σ).

No obstante, sería aconsejable su utilización en caso de muestras de media y alta actividad, en cuyo caso la actividad del portador adicionado sería prácticamente despreciable frente a la actividad de la muestra y el error

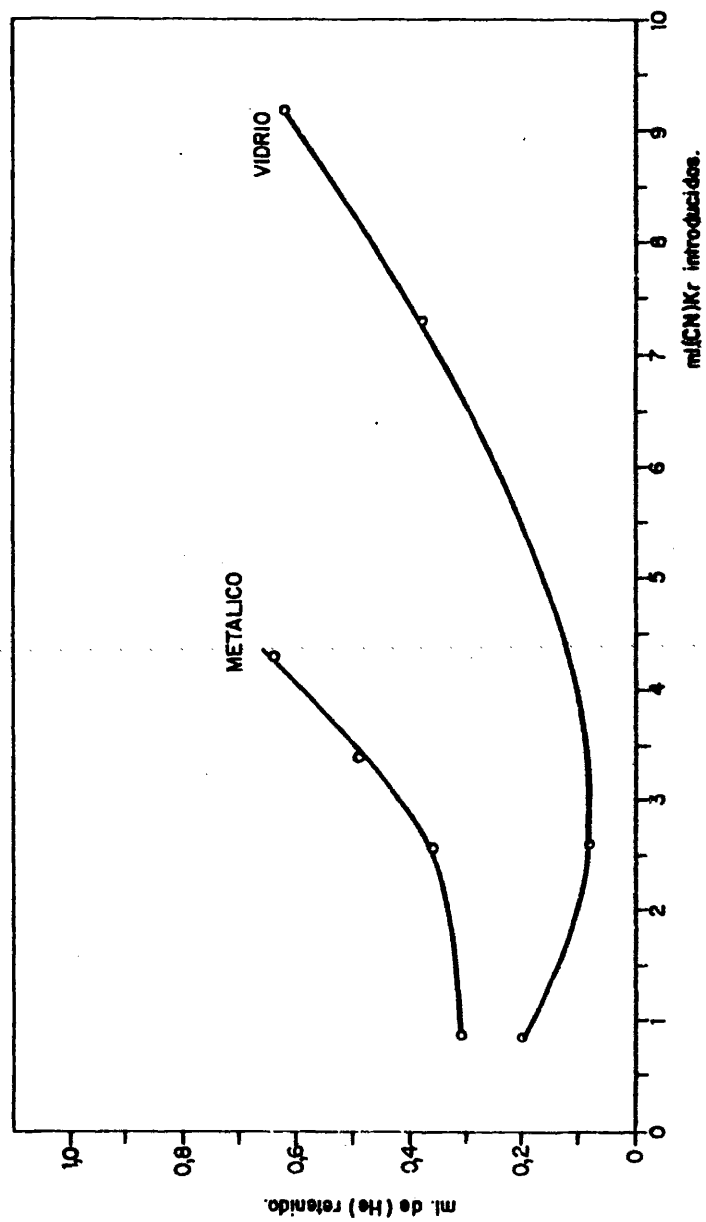


FIG.5--RELACION VOLUMEN MUERTO/VOLUMEN CRIPTON INTRODUCIDO EN EL SISTEMA PARA EL EQUIPO DE VIDRIO Y PARA EL EQUIPO METALICO.

estaría dentro de valores aceptables.

Dentro del método, se ha estudiado y puesto a punto esta posibilidad para su aplicación en el caso de efluentes nucleares tales como chimeneas, tanques de decaimiento etc.

El volumen de portador utilizado, para nuestro método ha sido en todos los casos de 2,6 ml. en condiciones normales, volumen para el cual se ha comprobado, que corresponden los óptimos de eficiencia y volumen muerto.

3.10 Cálculos

3.10.1 Muestras sin portador

En las determinaciones de muestras ambientales en las que el volumen de criptón concentrado está dentro de límites aceptables por lo que respecta a eficiencia del proceso y volumen muerto registrable, la actividad del Kr-85 a determinar vendrá dado por la fórmula:

$$A = \frac{N \cdot 1,14}{V_{Kr} \cdot \epsilon \cdot 2,22} \text{ pCi/m}^3 \text{ aire}$$

En la que:

A = Actividad de la muestra expresada en pCi/m³ de aire.

N = Tasa de recuento neta en cpm de Kr-85 recogido en el vial.

V_{Kr} = Volumen efectivo de criptón recogido en el vial en ml. en condiciones normales.

ε = Eficiencia de recuento.

1,14 = ppm de criptón en el aire atmosférico.

2,22 = Factor de conversión de dpm a μCi

- El valor del volumen efectivo de criptón recogido en el vial V_{Kr} , se obtiene (Apartado 3.8.2), deduciendo del volumen total de gas del vial en condiciones normales, el volumen muerto.
- El volumen muerto se obtiene por extrapolación en la gráfica nº 6 obtenida para este fin donde vienen representados los volúmenes muertos en función del volumen de gas recogido en el vial.
- El valor de la eficiencia de recuento se obtiene igualmente a partir de la gráfica nº 3 descrita en el apartado 3.6.4.

3.10.2 Muestras adicionando portador

En aquellos tipos de muestras ambientales en los que por sus características se precisa portador, (Apartado 3.8.3), la actividad viene dada por la expresión:

$$A' = \frac{A_{\text{Kr}} \cdot V_{\text{Kr}} - A_{\text{p}} \cdot V_{\text{p}}}{V_{\text{Kr-85}}} \quad \text{dpm/ml Kr}$$

siendo:

A' = Actividad de criptón en la muestra en dpm/ml

A_{Kr} = Actividad de Kr-85 recogido en el vial en dpm/ml

V_{Kr} = Volumen de criptón en ml. recuperado en el vial, determinado como en el caso anterior.

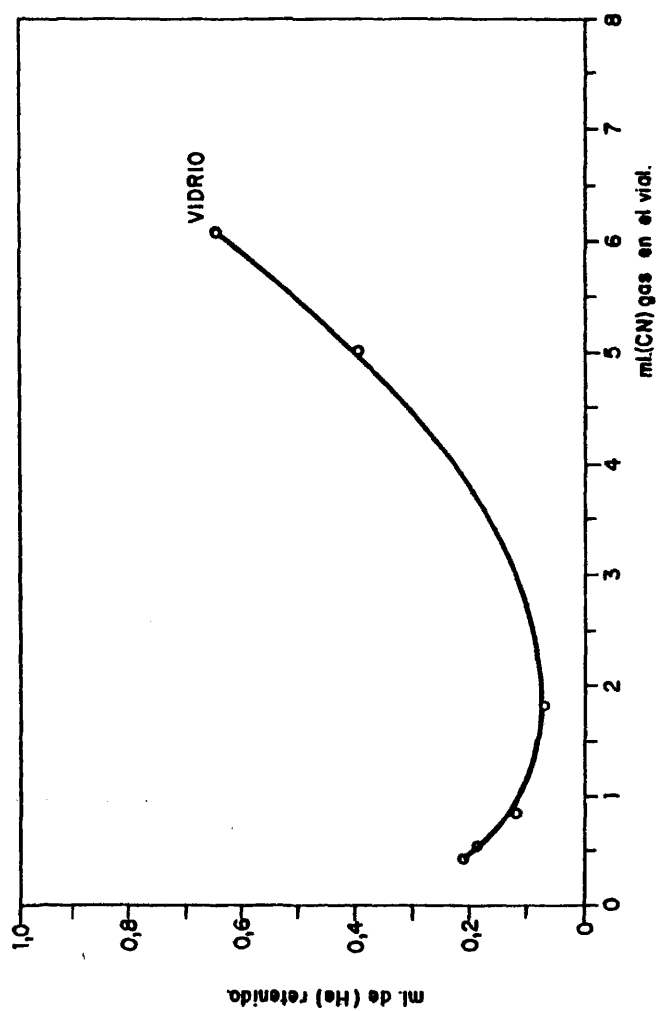


FIG. 6—RELACION VOLUMEN MUERTO/VOLUMEN DE CRIPTON PARA EL EQUIPO DE VIDRIO.

- A_p = Actividad del patrón en dpm/ml.
 V_p = Volumen de criptón patrón recuperado.
 V_{Kr-85} = Volumen de Kr-85 en ml. recuperado en el vial correspondiente a la muestra analizada.

- Los dos último valores V_p y V_{Kr-85} se obtiene partiendo de las siguientes relaciones:

$$V_p + V_{Kr-85} = V_{Kr}$$

y

$$V_{pi} + V_{(Kr-85)i} = V_T$$

siendo:

- V_{pi} = Volumen en ml. en condiciones normales de criptón patrón introducidos en la muestra.
 $V_{(Kr-85)i}$ = Volumen en ml. en condiciones normales de criptón presentes en la muestra atmosférica = 1,14 V, siendo
 V = Volumen de la muestra en m³

Suponiendo que la proporción de cada uno de ellos (V_p y V_{Kr-85}), es idéntica a la composición de la muestra antes de analizar, podemos establecer:

$$V_p = \frac{V_{Kr} \cdot V_{pi}}{V_T}$$

y

$$V_{Kr-85} = \frac{V_{Kr} \cdot V_{(Kr-85)i}}{V_T}$$

- El valor de A_{Kr} viene dado por :

$$A_{Kr} = \frac{N}{V_{Kr} \cdot \epsilon}$$

donde:

N = Tasa de recuento en cpm de Kr-85 recogido en el vial.

ϵ = Eficiencia de recuento.

V_{Kr} Se calcula como en el caso anterior de muestras sin portador.

La actividad de la muestra expresada en pCi/m^3 de aire será $1,14 A'/2,22$.

3.10.3 Muestras de efluentes gaseosos de la industria nuclear

En este tipo de muestras se adiciona portador pues dada su alta actividad, la cantidad de ésta a analizar ha de ser necesariamente pequeña, conteniendo por tanto un volumen pequeño de criptón.

La actividad en estos casos vendrá dada por la expresión:

$$A'' = A_{Kr} \cdot V_{Kr} - A_p \cdot V_p$$

siendo:

A'' = Actividad del efluente en dpm de criptón.

A_{Kr} = Actividad de criptón recogido en el vial en dpm/ml.

V_{Kr} = Volumen de criptón, en ml., recuperado, en el determinado como en los dos casos anteriores.

A_p = Actividad del patrón en dpm/ml.

V_p = Volumen del patrón recuperado en el vial obtenido a partir de: $V_p = V_{pi} E$ en donde

V_{pi} = Volumen inicial de patrón en ml.

E = Eficiencia de recuperación del proceso (Apartado 3.8.1).

Para referir la actividad anterior en pCi/m^3 muestra A_M , se divide el valor de dicha actividad por eficiencia del proceso anteriormente citado, por el volumen de muestra en m^3 analizada V , y por el factor de conversión 2,22, resultando como expresión final

$$A_M = \frac{A''}{E \cdot V \cdot 2,22} \text{ pCi/m}^3 \text{ muestra}$$

3.11 Errores del método

3.11.1 Introducción (*)

Los errores han sido calculados según el procedimiento habitual (28) (64). Para ello, hemos considerado la desviación correspondiente a cada uno de los parámetros

(*) Para facilitar este apartado de cálculo se ha hecho una relación del significado de los símbolos empleados, expresada en el apéndice I

que intervienen en el proceso del método, interrelacionando estos valores, según el caso a considerar, para llegar a obtener los datos pertinentes de mayor interés al respecto. (ANEXO II).

Para simplificar los cálculos de obtención de errores se ha confeccionado un programa de cálculo. Este programa está escrito en FORTRAN IV, y consta de un programa principal, KR-85 y de una subrutina SIGMA, que calcula las desviaciones típicas. Su listado, descripción y detalles, figuran en el anexo III de este trabajo.

3.11.2 Consideraciones sobre los errores del método

A partir de los datos expuestos en los anexos citados en el apartado anterior, se llega a las siguientes consideraciones:

Los errores correspondientes a la actividad de muestras ambientales sin portador, están comprendidos dentro de los límites aceptados para este tipo de cálculos. Sin embargo, se observa que los correspondientes a muestras ambientales con portador son muy altos, por lo que se considera no recomendable, salvo excepciones compensatorias, la utilización del método para tales tipos de muestras.

Se deja ver igualmente, que la contribución más alta al error proviene del error de recuento neto y el de la medida de los volúmenes, siendo éstos función, dada su pequeña dimensión, del valor de estos parámetros. Es pues

-64-

recomendable, trabajar, en lo posible, dentro de los valores de los parámetros óptimos aconsejados.

65

4. MEDIDA RADIATIVA DEL Kr-85
POR CONTADORES PROPORCIONA-
LES Y ESPECTROMETRIA GAMMA E
INTERCOMPARACION DE RESULTA-
DOS CON LOS OBTENIDOS POR
CENTELLEO LIQUIDO.

En dicha técnica pueden ser utilizados, para la detección de la radiactividad, diferentes detectores radiactivos tales como cámaras de ionización, contadores proporcionales y detectores de centelleo (12) (21) (59) (61) (62).

Charrier y colaboradores han estudiado las posibilidades de aplicación de la radiocromatografía, bajo todas las vertientes de detección radiactiva, y de modo especial empleando cámaras de ionización, a la medida de gases radiactivos entre los cuales se encuentra el Kr-85 (13) (14) (18); haciendo incluso un estudio comparativo de las características y posibilidades de los diferentes detectores (13).

4.2 Medidas radiactivas del Kr-85 con contadores proporcionales

Como es sabido, la técnica de contadores proporcionales presenta en general, como ventajas frente a la de centelleo, un valor de fondo menor, lo que para medidas ambientales es de gran interés. Por otro lado, también sus medidas son mas estables e incluso, al utilizar solamente gas portador, se eliminan los problemas que en la medida de centelleo, pueden aparecer con la disolución de gas en el líquido centelleador. Por estos motivos hemos considerado muy interesante la comparación de los resultados por ambas técnicas.

Como en nuestros laboratorios no disponemos de este tipo de instrumentación, hemos establecido contacto con el Max-Plank Institut für Kernphysik, Aussenstelle Freiburg (República Federal de Alemania) en cuyos laboratorios se llevan a cabo determinaciones ambientales de Kr-85, de forma continuada, realizando la medida radiactiva con contadores proporcionales y se ha efectuado, en colaboración, un trabajo de intercambio de muestras ambientales enriquecidas en Kr-85 y análisis de las mismas según nuestros métodos respectivos. De esta manera hemos podido comparar técnicas y resultados. Esta colaboración nos ha permitido a su vez establecer un control de calidad de nuestro método.

4.2.1 Técnicas de muestreo, separación y medida radiactiva para el control ambiental del Kr-85, seguido en los laboratorios Max-Plank Institut für Kernphysik Aussenstelle Freiburg (RFA) (61) (62).

En estos laboratorios se realizan muestreos semanales de hasta 50 m³ de aire concentrando directamente sobre carbón activo enfriado con aire líquido. Por sucesivos enriquecimientos y transvases de las fracciones enriquecidas a bolsas de aluminio plastificado llegan a obtener un volumen de 100 ml. del cual realizan la separación del Kr-85 y Xe-133 en un cromatógrafo preparativo para después efectuar la medida radiactiva en un contador proporcional. Llevan igualmente a cabo muestreos en las montañas próximas de Schauinsland directamente en bolsas de aluminio plastificado de 300 litros de capacidad.

4.2.2 Comparación de resultados de la actividad de Kr-85 obtenidos por centelleo líquido y contadores proporcionales de muestras ambientales tomadas en el C.N.E.N. "Juan Vigón" de Madrid (JEN)

Se han tomado por duplicado muestras ambientales, dentro del recinto de la JEN, de volúmenes aproximados de 1 m^3 y otras de volúmenes inferiores a $0,5 \text{ m}^3$ a las cuales se les adicionó 2,6 ml. (C.N.) de criptón portador.

Una de las series de este muestreo, una vez concentradas en nuestro equipo, en la trampa de carbón activo "C-1" y recogidas en bolsas de aluminio plastificado de 10 litros de capacidad fueron enviadas a los laboratorios citados en Freiburg. La otra serie de muestras fueron analizadas en nuestro laboratorio según el procedimiento descrito (Apartado 3.5.3).

En las tablas I y II vienen expresados los resultados y las características correspondientes a las muestras citadas.

4.2.3 Comparación de resultados de la actividad de Kr-85 obtenidos por centelleo líquido y contadores proporcionales de muestras ambientales tomadas en Freiburg (RFA)

Por otra parte, nos fueron enviadas igualmente en bolsas de aluminio plastificadas de 10 litros de capacidad muestras de aire tomadas en Freiburg, concentradas

TABLA I

Resultados de las determinaciones de Kr-85 efectuadas en el Max-Planck Institut de Freiburg de las muestras de aire tomadas en el recinto del Centro "Juan Vigón" (JEN).

Muestra Nº	Fecha de muestreo	Vol. aire muestreado en m ³ (C.N.)	Vol. portador en ml (C.N.)	pCi/m ³ de aire
1	1-6-1981	1,11	-	24,3 ± 0,7%
2	2-6-1981	1,11	-	20,0 ± 1,3%
3	3-6-1981	1,11	-	20,1 ± 0,8%
4	9-6-1981	0,36	2,6	18,7 ± 12,-%
5	11-6-1981	0,36	2,6	19,7 ± 10,-%

TABLA II

Resultados de las determinaciones de Kr-85 efectuadas en nuestro laboratorio de las muestras de aire tomadas en el recinto del Centro "Juan Vigón" (JEN).

Muestra Nº	Fecha de muestreo	Vol. aire muestreado en m ³ (C.N.)	Vol. portador en ml (C.N.)	pCi/m ³ de aire
1	1-6-1981	1,11	-	25,6 ± 15,- % (6
2	2-6-1981	1,11	-	20,8 ± 26,- % (6
3	-	-	-	-
4	9-6-1981	0,36	2,6	17,8 ± 45,- % (6
5	11-6-1981	0,36	2,6	20,3 ± 71,- % (6

y analizadas en sus laboratorios. En las tablas III y IV vienen expresados los resultados de las medidas de actividad de Kr-85 obtenidos en su laboratorio y en el nuestro.

4.2.4 Discusión de los resultados

De la simple observación de los resultados se deduce que no existe discrepancia apreciable de valores entre los resultados obtenidos por ambas técnicas. Respecto a los errores con que vienen afectados, en el caso de las muestras tomadas en Freiburg hemos de tener en cuenta que los volúmenes de aire muestreados allí, pueden ser de hasta 50 m^3 frente a volúmenes de 1 m^3 y aún menores de nuestros muestreos, lo que repercute considerablemente en las cantidades de Kr-85 a medir; hemos de indicar que en los contadores proporcionales el tiempo de la medida radiactiva no solo es menor sino que el rendimiento es constante no siendo así en el de centelleo que es función de la cantidad de Kr-85 a medir.

En relación a las muestras con portador, el error es muy grande en ambos casos, como ya quedó indicado en la puesta a punto de nuestro método en el apartado correspondiente a errores del mismo (Apartado 3.11.2).

4.3 Medidas radiactivas de Kr-85 por espectrometría gamma

Según hemos visto en la introducción de este apartado, se han hecho algunos intentos de medida del Kr-85 por espectrometría gamma. Hemos efectuado unas medidas de patrón de Kr-85 por este procedimiento, encontrando que la

TABLA III

Resultados de las determinaciones efectuadas en el Max-Planck Institut de la actividad de Kr-85 en las muestras de aire tomadas en Freiburg.

Muestra Nº	Periodo de muestreo	pCi/m ³ de aire
1	15-6 - 22-6-1981	22,0 ± 0,6 %
2	22-6 - 29-6-1981	25,6 ± 0,7 %
3	29-6 - 05-6-1981	25,9 ± 0,4 %
4	20-6 - 27-7-1981	21,2 ± 0,4 %
5	13-7 - 20-7-1981	20,0 ± 0,6 %
6	06-7 - 13-7-1981	19,9 ± 0,6 %

TABLA IV

Resultados de las determinaciones efectuadas en nuestro laboratorio, de la actividad de Kr-85 en las muestras de aire tomadas en Freiburg.

Muestra Nº	Periodo de muestreo	pCi/m ³ de aire
1	15-6 - 22-6-1981	22,7 ± 1,- % (6)
2	22-6 - 29-6-1981	23,4 ± 10,- % (6)
3	29-6 - 05-7-1981	25,9 ± 6,- % (6)
4	20-7 - 27-7-1981	21,9 ± 6,- % (6)
5	13-7 - 20-7-1981	20,1 ± 6,- % (6)
6	06-7 - 13-7-1981	19,2 ± 9,- % (6)

aplicación de este método para nuestro caso concreto, es muy limitada.

El Kr-85 emite una única radiación gamma de 0,514 MeV, con una abundancia del 0,43 por ciento. De estos datos es fácil deducir teóricamente que la medida de este radionucleido por espectrometría gamma presenta características desfavorables que reducen su sensibilidad, a saber:

- a) La baja relación de desintegración de la radiación gamma emitida (0,43%) reduce por un factor de 200 la sensibilidad potencial.
- b) La energía de la radiación gamma de 0,514 MeV es indistinguible de la radiación de aniquilación de 0,511 MeV producida por los radionucleidos emisores de positrones y por otros fenómenos secundarios en la interacción de la radiación con la materia.

Como consecuencia, en las especies de la radiación gamma del fondo natural de radiación, siempre aparece un pico de 0,511 MeV, procedente de causas naturales, que hay que sustraer del producido por el Kr-85. Esto es pues un factor limitativo importante en la sensibilidad y en la precisión de la medida.

No obstante se ha determinado experimentalmente el límite de detección del Kr-85 mediante medida de

su radiación gamma.

4.3.1 Descripción del equipo utilizado

Las medidas por espectrometría gamma se han realizado con un detector de Ge-Li de 140 cm^3 de volumen activo y con un detector multicanal de 4000 canales. El detector está alojado en un blindaje rectangular de plomo de 5 cm de espesor para reducir en lo posible el fondo natural de radiactividad.

Los datos de los espectros gamma del analizador se transfieren mediante cinta de papel perforada a un computador digital Hewlet-Packard de 32 K de memoria, donde se resuelven mediante el programa REY que obtiene directamente la energía y el área de los picos en el espectro. La descripción completa del programa utilizado viene especificada en el Informe JEN-423 (46).

4.3.2 Medida radiactiva y límite de detección

Una muestra patrón de Kr-85 de 1 ml de volumen conteniendo $3,51 \cdot 10^{-3} \mu\text{Ci}$ se ha medido directamente sobre el detector de Ge-Li durante un tiempo de 1000 minutos regulándose el espectro gamma obtenido.

Los resultados de las medidas, obtenidas por el programa Rey se indican en la tabla V, juntamente con los resultados del fondo natural del equipo en las mismas condiciones.

TABLA V

Resultados de las medidas de actividad y fondo

Muestra	Area pico 0,511 MeV cpm	Desviación Standard %	Fecha	Tiempo de medida min.
Patrón Kr-85	5,65	8,6	20-4-79	125
Patrón Kr-85	5,31	3,0	24-4-79	1000
Patrón Kr-85	5,35	3,9	25-4-79	1000
Media	5,45			
Fondo natural	4,25	4,0	26-4-79	1000
Fondo natural	4,35	4,8	23-4-79	1000
Media	4,3			

Actividad neta = 1,15 cpm

Actividad específica = $1,15 / 1,51 \cdot 10^{-3} \mu\text{Ci} = 7,62 \cdot 10^2 \text{ cpm}/\mu\text{Ci}$

El límite de detección se calcula según la formula de HASL-300 dada por:

$$\text{LLD} = 4,66 \sqrt{\text{Fondo}}$$

Para un contejo de 1000 minutos el fondo es:

$$4,300 \cdot 1000 = 4300$$

$$\text{LLD} = \frac{4,66 \sqrt{4300}}{1000} = 0,3 \text{ cpm}$$

Actividad que corresponde a:

$$\text{LLD} = \frac{0,3}{7,6 \cdot 10^2} = 4 \cdot 10^{-4} \mu\text{Ci}$$

El límite de detección es de $4 \cdot 10^{-4} \mu\text{Ci}$ de Kr-85 con un tiempo de recuento de 1000 minutos.

4.3.3 Consideraciones a su aplicación

Claramente se puede observar que el límite de detección es muy alto, no pudiendo por tanto medir concentraciones ambientales de Kr-85, ya que la actividad a medir en muestras ambientales es inferior a la del límite obtenido.

Este tipo de medida radiactiva sería aplicable cuando se trata de actividades de Kr-85 superiores a este valor, como en el caso de efluentes de chimeneas, de tanques de decaimiento etc.

Es pues interesante disponer de medios diversos de medida, y conocer los parámetros correspondientes al respecto para en cada momento hacer el uso conveniente de los mismos según las exigencias y circunstancias de las medidas.

77

5. VARIACIONES Y MEJORAS DEL
EQUIPO DE REFERENCIA DE CON-
CENTRACION Y SEPARACION CRIO-
GENICA CROMATOGRAFICA DEL
Kr-85.

31

5. VARIACIONES Y MEJORAS DEL EQUIPO DE REFERENCIA DE CONCENTRACION Y SEPARACION CRIOGENICA CROMATOGRÁ- FICA DEL Kr-85

5.1 Introducción

La larga duración del proceso de concentración y separación, del método de referencia estudiado, incrementado a su vez por el tiempo exigido para la reactivación de los adsorbentes de trampas y columnas separadoras, crea una seria incompatibilidad con la programación de un control continuado ambiental y de efluentes gaseosos de la industria nuclear. Para poder dar un servicio más diversificado y continuado se ha decidido llevar a cabo el estudio del diseño y construcción de un nuevo equipo fundado en los mismos principios básicos de concentración y separación del criptón, pero de mas fácil manejo, de mayor rapidez en sus separaciones cromatográficas y sin pérdida aparente de su eficiencia y reproducibilidad.

El equipo diseñado difiere del considerado anteriormente en que está construido totalmente con elementos metálicos, que le dan mayor solidez en su manejo y seguridad de continuidad en los análisis. En cuanto a elementos constituyentes, se han eliminado dos de las columnas separadoras. Se han variado igualmente las dimensiones y algunas características de las partes del sistema, procediendo de modo igual a un estudio y comprobación de su eficiencia y a la determinación de sus características y parámetros esenciales.

5.2 Montaje y puesta a punto del equipo metálico de separación y concentración del criptón

Las uniones entre trampas y columna de éste nuevo equipo se han realizado por medio de conexiones Swagelok de 1/4" y tubo de cobre de 1/4" de diámetro exterior en el orden y manera que se indica en la figura 7. Las características de cada una de sus partes esenciales constituyentes tales como: Tren de purificación y sistema de concentración, separación y medida se han detallado anteriormente (Apartado 2.2).

En la puesta a punto de este equipo, se procedió del mismo modo que con el equipo anterior (Apartado 3.5), fijando las condiciones óptimas de flujos y parámetros cromatográficos.

Dada la perfecta separación del criptón en la columna "TM" con una resolución siempre mayor que la unidad, a la temperatura del hielo seco con acetona, ha sido posible el establecimiento de una sola columna separadora en el sistema.

El orden en que emergen los picos de la columna separadora es igualmente Ar, O₂, Kr, N₂ y Xe.

El procedimiento general de concentración y separación en este equipo solo difiere del seguido en el de vidrio, en el flujo de elución de los restos de gases nobles de la trampa "C-1" a la temperatura del hielo

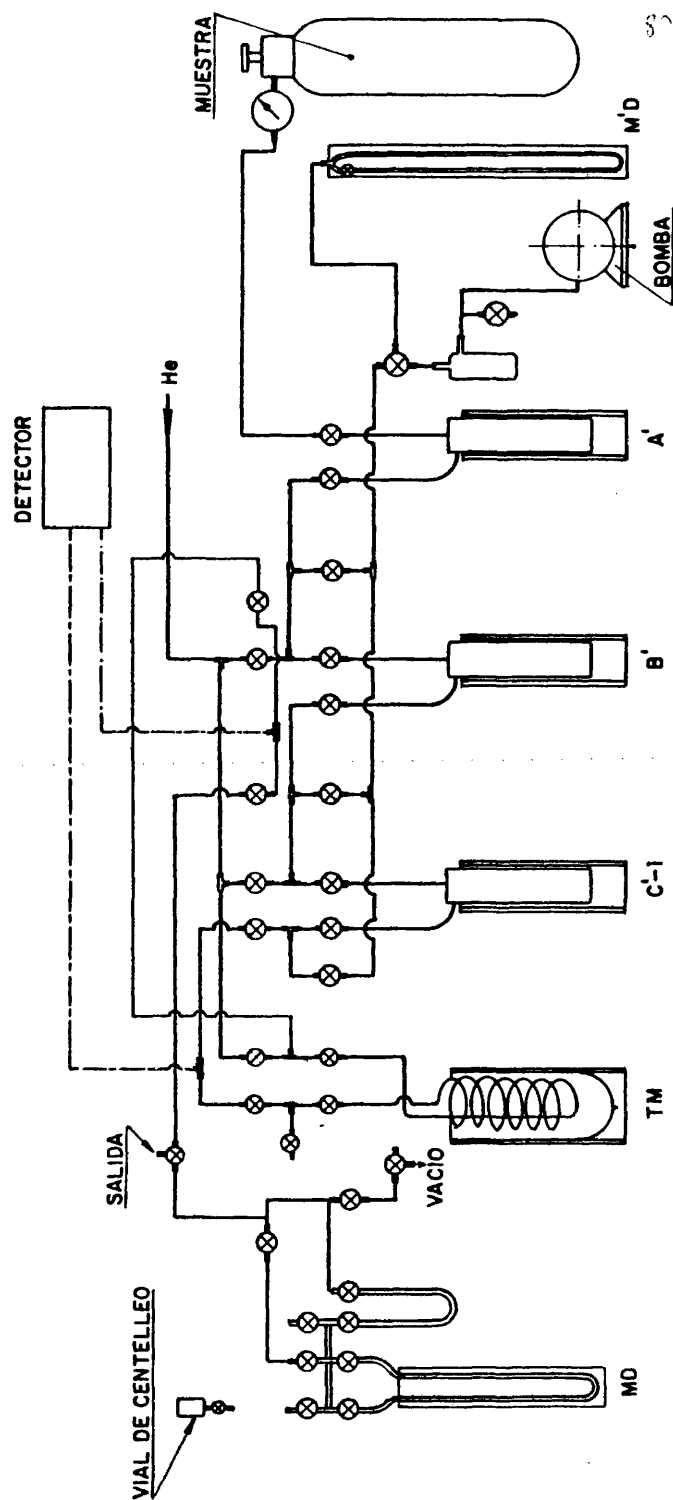


FIG.-7. EQUIPO METALICO DE CONCENTRACION Y SEPARACION CRIOTENICA DE CRIPTON.

seco, a la columna separadora, que en este caso es menor, 100 ml/min.

Cuando las muestras a analizar son grandes, se introduce un baño intermedio de alcohol con hielo seco despues del baño de acetona con hielo seco y el calentamiento a 200°C a fin de eliminar la mayor cantidad posible de O_2 y N_2 .

5.2.1 Ensayo en blanco del equipo

Para la obtención del blanco del equipo se procedió al igual que se indicó para el equipo de referencia de vidrio (Apartado 3.6)

En este caso el valor del blanco, como era de esperar, teniendo en cuenta las características comparativas de dimensiones de trampas y conducciones, es mayor, ascendiendo a 0,356 ml.

5.3 Eficiencia del proceso y volumen muerto de la medida del equipo metálico

5.3.1 Eficiencia del proceso

La determinación de la eficiencia del proceso en el equipo metálico se efectuó exactamente igual que con el equipo de vidrio (Apartado 3.9.1).

A partir de los datos obtenidos se ha hecho igualmente la representación gráfica de la relación volumen de criptón recuperado / volumen de criptón introducido (Figura 8 "C"). En este caso, las experiencias se han realizado sólo para volúmenes de criptón obtenibles con nuestro sistema de muestreo, empleando o no portador.

La isoterma obtenida en este caso es igualmente lineal para todo el intervalo estudiado, con las mismas características que la "A" de la fig. 4 y cuya pendiente representa la eficiencia del proceso, algo mayor, que con el equipo de vidrio, alcanzando un 65%.

5.3.2 Volumen muerto de gas recogido en el vial

Respecto al volumen muerto de este equipo se ha hecho el mismo estudio que con el de referencia. Comparando igualmente: volumen de gas en el vial / volumen de criptón introducido, con volumen de criptón recuperado / volumen de criptón introducido (Fig. 8 "C" y "D"), se desprende que existe efectivamente también un volumen muerto tanto mayor cuanto mayores son los volúmenes de criptón incorporados al sistema, y cuyo valor viene del mismo modo representado por la diferencia entre el volumen de gas medido en el vial y el volumen medido o recogido de criptón.

Este volumen muerto es indiscutiblemente mayor que el del equipo de vidrio como era de esperar, con incrementos siempre positivos a lo largo de todo el proce-

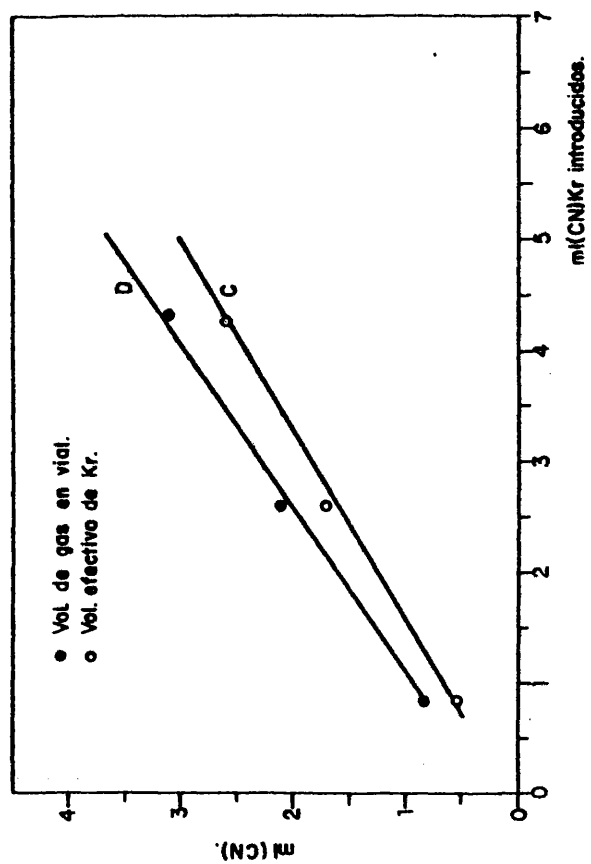


FIG.8—GRAFICA COMPARATIVA ENTRE EL VOLUMEN DE GAS RECOGIDO EN EL VIAL "C" Y EL CRIPTON CORRESPONDIENTE A DICHO VOLUMEN "D" EN FUNCION AMBOS DEL CRIPTON INTRODUCIDO EN EL SISTEMA PARA EL EQUIPO METALICO.

so, correspondiendo el valor mínimo, a volúmenes iguales o menores a un ml. y presentando la posible adsorción del portador un comportamiento uniforme (Fig. 5 "M").

5.4 Cálculos y errores

Este apartado se ajusta exactamente al correspondiente con el tratado anteriormente para el equipo de vidrio (Apartado 3.9 y 3.10 respectivamente).

5.5 Estudio comparativo entre ambos equipos: ventajas y desventajas

En relación con sus estructuras y material, el equipo metálico además de ser de mas facil manejo, presenta sobre todo la ventaja de una gran solidez y estanqueidad, evitando en gran parte las posibles fugas tanto eventuales como continuas, que tan frecuentemente existen en los equipos de vidrio y a veces tan difíciles de detectar y controlar. De este modo, no solo se ha conseguido una ganancia en tiempo, sino lo que es aún más importante, en rendimiento del proceso. Quedan además suprimidas las roturas de trampas y columnas con lo que resulta asegurada la constancia de parámetros y continuidad del proceso.

El mayor diámetro de las conducciones del equipo metálico frente al de vidrio, permite un paso de gas

más rápido, y por lo tanto el de introducción de muestra. Por otra parte la supresión de dos columnas separadoras, sin pérdida representativa de eficiencia conduce a una ganancia muy apreciable de tiempo, ya que la elución en cada columna dura aproximadamente 45 minutos. Estos acortamientos del proceso permiten que las determinaciones con el equipo metálico se puedan efectuar dentro de un tiempo razonable. No obstante, presenta algunos inconvenientes, como hemos indicado en la puesta a punto del mismo, como es el de tener un volumen muerto mayor. Esto implica que para muestras con gran contenido en criptón el volumen muerto alcanza valores muy grandes, ocasionando dificultades en la medida radiactiva, ya que se incrementa la cámara de gas en el vial de recuento falseando la curva de calibrado. En estos casos es aconsejable la utilización del equipo de vidrio. Hemos de tener en cuenta, que este problema se presenta a concentraciones de criptón que no solemos muestrear y por lo tanto no lo hemos considerado en el estudio de nuestro método.

Por la razón anteriormente expuesta, de ser mayor el diámetro de las conducciones, juntamente con la ventaja de ahorro de tiempo, se presenta la existencia de una pérdida de velocidad lineal con la correspondiente pérdida de eficiencia, como se puede apreciar en el pico del criptón del cromatograma (Fig. 9) en comparación con el de vidrio (Fig. 2), pero dada la buena separación, no es representativa en el proceso.

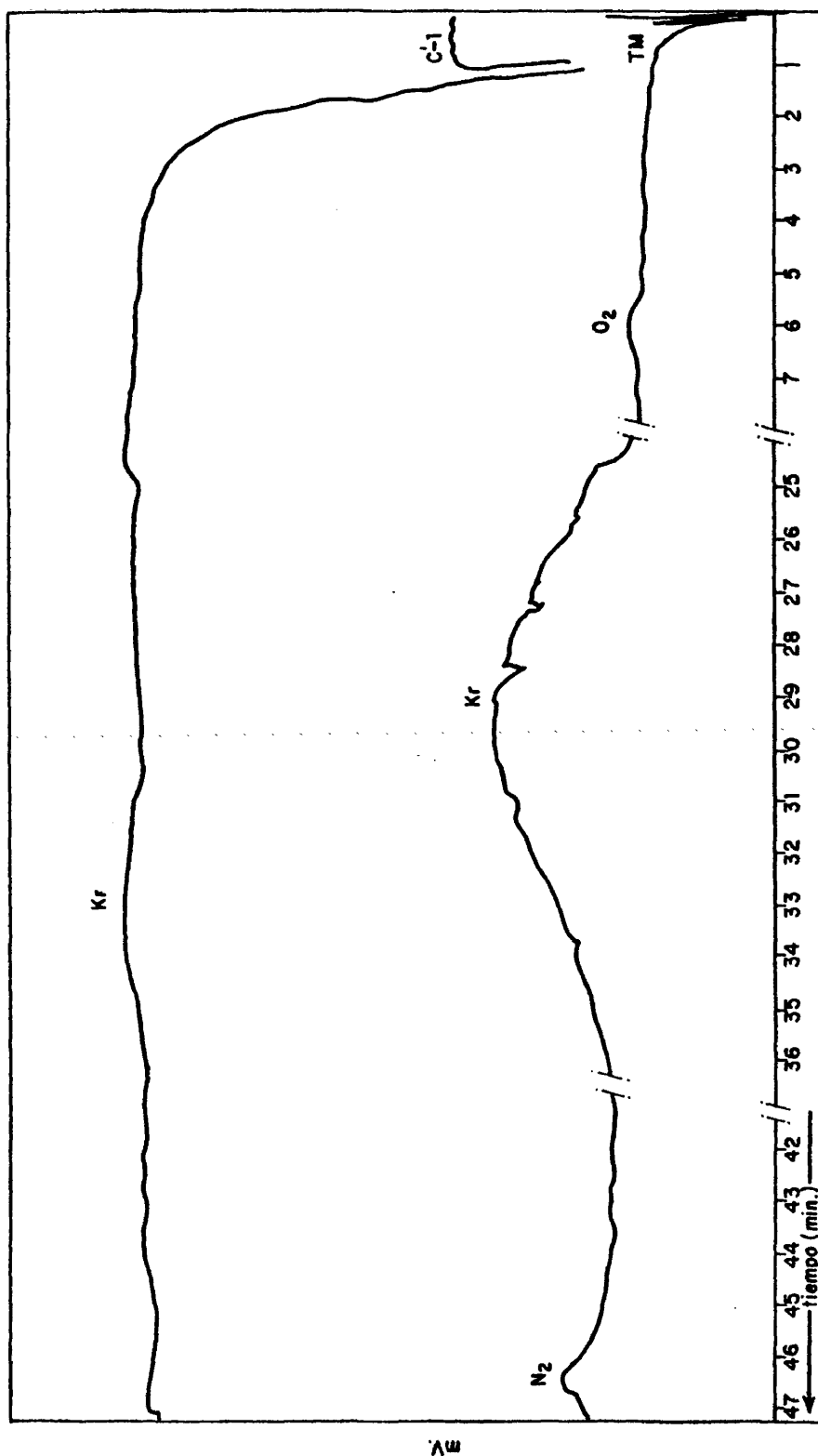


FIG. 9—CROMATOGRAMA CORRESPONDIENTE AL PROCESO DE SEPARACION DEL Kr EN EL EQUIPO METALICO.

**6. APLICACION DEL METODO EN
CONTROLES DE Kr-85, AMBIEN-
TALES Y EN EFLUENTES GASEO-
SOS DE INSTALACIONES NUCLEA-
RES.**

6. APLICACION DEL METODO EN CONTROLES DE Kr-85, AMBIENTALES Y EN EFLUENTES GASEOSOS DE INSTALACIONES NUCLEARES.

6.1 Introducción

La producción de energía eléctrica mediante Centrales Nucleares, a escala industrial se inició en EEUU con la puesta en marcha de las centrales de Shippingport, Dresden y Yanke en los años del 1957 al 1960, y en el Reino Unido con las centrales de Calder Hall, Chapel Cross, Bradwal, entre los años 1956-1961 y en Francia con los reactores Marcoule entre 1957-1962 (44). A mediados de 1981 el número de reactores en explotación eran 257 distribuidos en 22 países, Anexo IV (63).

La estimación de la demanda mundial futura de energía es un tema que está siendo estudiado por todas las instituciones del mundo competentes en la materia.

Este desarrollo y empleo continuado de la energía nuclear industrializada, da lugar a una incorporación de gases radiactivos al medio ambiente, y, entre estos, como se ha indicado ya, Kr-85. Por este motivo, paralelo a este desarrollo de la Industria Nuclear en todas sus vertientes, se inició un control analítico y una tecnología de reducción de emisiones de gases radiactivos.

Por lo que se refiere al Kr-85 ambiental, las primeras medidas datan de la década de los cincuenta. Fue-

ron hechas en Francia por Delibrias y Jehanno en el 1954 y 58 (16) dando como medidas: $1,1 \cdot 10^{-12} \text{Ci/m}^3$ y $1,9 \cdot 10^{-12} \text{Ci/m}^3$ de aire respectivamente, y por De Vries (15) en 1956, con valores similares, dando al Kr-85 una actividad de alrededor de 25 dpm por milimol. En el año 1959 y 60, las investigaciones llevadas a cabo por Griesser y Sittkus (23) en Alemania observan ya un incremento, dando como valor de actividad de Kr-85 de 3,8 a $5,1 \cdot 10^{-12} \text{Ci/m}^3$ de aire. Después de estos primeros informes, según los datos obtenidos por otros investigadores, se muestra un ascenso uniforme de alrededor de 60 dpm por mMol y por año, continuando el incremento hasta llegar a niveles superiores a 400 dpm por mMol en el año 1963 (5).

A partir de la década de los sesenta, en muchos laboratorios de Europa se han ido estableciendo medidas sistemáticas de éste radionucleido, y en el momento presente se continúan haciendo regularmente en Freiburg, (Alemania Occidental), en Debrecen, (Hungria), Gante (Bélgica), Varsovia (Polonia), en diferentes centros de la URSS y en los centros establecidos para tales fines por la EPA en USA (8) (31) (53) (67).

Estudios recientes establecen como valor de la actividad total del Kr-85 contenido en la atmósfera 72 MCi siendo la fuente principal de dicho isótopo las plantas de reproceso de combustibles nucleares cuyas emisiones son superiores a las centrales nucleares.

En los reactores nucleares de agua ligera, que constituyen según cálculos estadísticos, el 75% de la to-

talidad de los reactores existentes, la producción de los gases radiactivos es debida principalmente a los procesos de fisión y activación neutrónica (50).

La cantidad de radiactividad que una central nuclear puede liberar de forma autorizada en sus efluentes gaseosos están fijados de tal forma que las concentraciones de los diferentes radionucleidos en el medio ambiente no han de superar en ningún caso, las máximas permitidas por las recomendaciones de la Comisión Internacional para protección contra las radiaciones (I.C.R.P.) (37).

En esta parte del trabajo se pretende, valiéndonos del método expuesto y de los equipos citados, llevar a cabo medidas sobre concentraciones de Kr-85 tanto ambientales como en efluentes gaseosos de la industria nuclear, correspondientes a puntos que hemos considerado de interés, tanto actual como futuro. Estos datos podrían ser considerados como valores del balance actual de este radionucleido, frente a un posible futuro incremento de éste en el Medio Ambiente o disminución en lo que respecta a efluentes de Centrales Nucleares.

La importancia de estas medidas radica, como se ha indicado ya, en ser las primeras medidas que se hacen de este radionucleido, a todos los niveles, dentro del contexto de la investigación española nuclear.

6.2 Muestreos

La técnica de muestreo ha sido planteada y se-

92

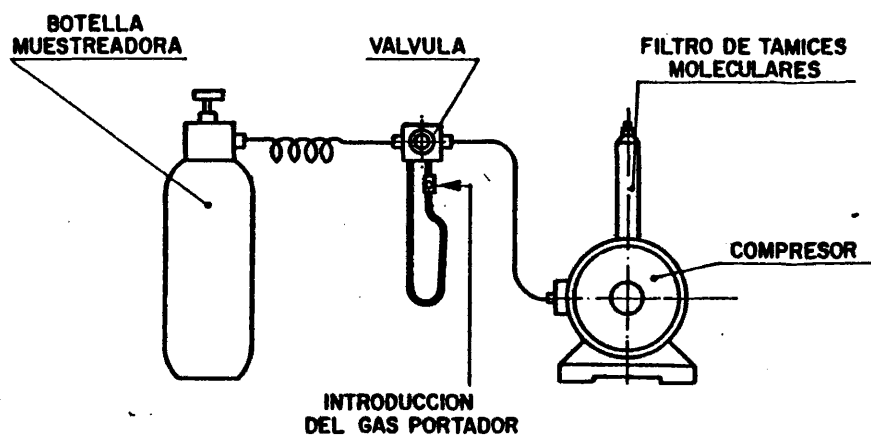


FIG.10.a-SISTEMA DE TOMA DE MUESTRAS

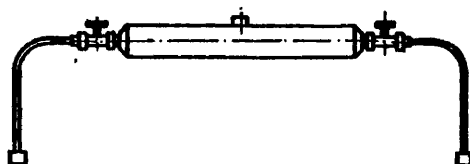


FIG.10.b-COLECTOR DE GASES PARA TOMA DE MUESTRAS EN TANQUES

50, 75 y 100 ml de capacidad, adaptables a dichos tanques, con toma de alícuotas e incorporación de portador Fig. 10 (b).

Cuando se trata de efluentes de chimenea, la toma de muestras se lleva a cabo con el mismo equipo de muestreo que en el caso de las ambientales aunque con ligeras variantes, tales como dimensión de la botella muestreadora, y características del relleno del cartucho de entrada de gas en el compresor.

6.3 Determinación de Kr-85 en muestreos ambientales del Centro Nacional de Energía Nuclear "Juan Vigón"

6.3.1 Centro Nacional de Energía Nuclear "Juan Vigón"

La Junta de Energía Nuclear, para llevar a cabo todos sus objetivos, dispone de distintos Centros de trabajo entre los que se encuentra el Centro Nacional "Juan Vigón".

Este Centro se empezó a construir en el año 1954 en terrenos de la Ciudad Universitaria de Madrid, siendo inaugurado el 27 de Noviembre de 1.958.

La superficie de terreno del Centro es de 26 Hectareas, el volumen edificado es de unos 260.000 m³, que corresponden a las instalaciones necesarias de investigación y desarrollo de la J.E.N. Dada la relación que algunas de estas instalaciones pueden tener con el tema tra-

tado en este capítulo, en el Anexo V se hace un relación de las mismas.

6.3.2 Resultados de las determinaciones

Todos los muestreos se efectuaron dentro del recinto de dicho Centro, en los exteriores del edificio correspondiente a los Laboratorios de la División del Medio Ambiente.

En la Tabla VI se expresan los resultados de las determinaciones de Kr-85 obtenidas.

A estos resultados hemos de adicionar los ya indicados en el Capítulo 4 del trabajo, y cuyas medidas radiactivas han sido efectuadas por centelleo en nuestro laboratorio y por contadores proporcionales en el Max-Planck Institut, Freiburg (RFA).

6.4 Determinación de Kr-85, en muestras ambientales y en efluentes gaseosos de la Central Nuclear "José Cabrera" Zorita

6.4.1 Central Nuclear de Zorita

La Central Nuclear "José Cabrera" está instalada en Almonacid de Zorita (Guadalajara), a orillas del Tajo, entre las presas de Bolarque y Zorita, tomando de este último embalse el caudal de agua necesario para su

TABLA VI

Resultado de las determinaciones de actividad de Kr-85 correspondientes al C.N.E.N. "Juan Vigón" (JEN).

Nº Muestra	Fecha	Vol. aire muestreado en m ³ (CN)	Vol. portador en ml. (CN)	pCi/m ³ de aire
1	7- 7-81	1,01	-	14,5 ± 18,- % (σ)
2	21- 7-81	1,02	-	25,4 ± 18,- % (σ)
3	21- 9-81	0,27	2,6	19,9 ± 91,- % (σ)
4	24- 9-81	1,15	-	20,7 ± 30,- % (σ)
5	1-12-81	0,86	-	26,5 ± 5,- % (σ)
6	12- 2-82	0,86	-	22,5 ± 10,- % (σ)

refrigeración. Es propiedad de Unión Eléctrica Madrileña y el terreno adquirido para este fin es de 65 Hectáreas. Su construcción se inició en 1964 y está alimentada por un reactor de agua a presión, con uranio enriquecido como combustible, suministrado por la Compañía Americana Westinghouse. Tiene una potencia neta de 153 MWe. Alcanzó la criticidad el día 30 de junio de 1968 y se conectó a la red por primera vez el día 14 de julio del mismo año.

Características de funcionamiento

Tipo de reactor	PWR
Potencia eléctrica neta	153,2 MWe
Tipo de combustible	Oxido de uranio enriquecido en U-235
Enriquecimiento	Aproximadamente 3,4 %
Cantidad de Uranio en el núcleo	18,302 toneladas
Producción anual de energía ..	\simeq 1000 millones de KWh

6.4.2 Resultados de los muestreos de los efluentes gaseosos de la Central Nuclear de Zorita

Se han realizado medidas de Kr-85 en los gases procedentes de los tanques de decaimiento. La toma de muestra se ha hecho en fechas diferentes y en tanques con tiempos de almacenamiento igualmente diferentes.

Aprovechando la recarga de la Central, se toma-

ron en fecha posterior, dos muestras de un tanque de decaimiento cuyo contenido provenía de la desgasificación de 70 toneladas de agua del circuito primario.

Los muestreos se han efectuado con los muestreadores preparados para tales fines, indicados en el apartado 6.2 y reseñados en la Fig. 10 con adición de portador. El proceso de separación ha sido realizado conforme se indicó en el Capítulo 3.

Los resultados de las determinaciones de la actividad del Kr-85 de las muestras tomadas vienen indicados en la Tabla VII.

Actividad de los efluentes de chimenea

En este caso se hicieron muestreos de los efluentes a la salida de la chimenea de ventilación a 60 m de altura. Estas tomas, se hicieron en funcionamiento normal de la Central y también después de haber efectuado la descarga de un tanque de decaimiento.

La toma de muestra en ambos casos se llevó a cabo conexionando directamente el compresor al tubo de salida de toma de muestra de la chimenea, que para tales fines tienen previsto en instalación adecuada en la terraza de la Central. La operación se realizó del modo indicado anteriormente (Apartado 6.2.2).

A estas muestras, se incorporó igualmente portador y para la concentración y separación del Kr-85 se pro-

TABLA VII

Resultados obtenidos de la actividad de Kr-85 en los tanques de decaimiento

Fecha	Volumen de muestra ml (CN)	Actividad $\mu\text{Ci/ml}$
17-9-1979 (.)	1021,8	$2,0 \cdot 10^{-3} \pm 15,- \% (\sigma)$
17-9-1979	444,91	$1,5 \cdot 10^{-3} \pm 8,- \% (\sigma)$
17-9-1979	642,31	$1,4 \cdot 10^{-3} \pm 9,- \% (\sigma)$
4-3-1980	288,9	$2,0 \cdot 10^{-3} \pm 9,- \% (\sigma)$
4-3-1980	70,44	$1,8 \cdot 10^{-3} \pm 9,- \% (\sigma)$
4-3-1980	133,52	$1,9 \cdot 10^{-3} \pm 9,- \% (\sigma)$
<u>Tanques de degasificación del circuito primario</u>		
16-6-1980 (.)	67,54	$5,3 \cdot 10^{-2} \pm 9,- \% (\sigma)$
16-6-1980	156,7	$3,8 \cdot 10^{-2} \pm 9,- \% (\sigma)$

cedió del modo correspondiente.

Los resultados obtenidos para la actividad de estas muestras están expresadas en la tabla VIII.

6.4.3 Resultados de los muestreos ambientales de la Central Nuclear de Zorita

Dentro del terreno adquirido por Unión Eléctrica están ubicados la Central Nuclear y el poblado correspondiente a la misma. El pueblo más próximo está situado a 1,8 km de la Central, es Zorita de los Canes, con unos 200 habitantes, siendo inferior a los 8000 habitantes la población existente en un círculo de 10 Km de radio entorno a la Central.

Los puntos de muestreo ambientales se han elegido teniendo en cuenta, el informe meteorológico de la Central (29) donde están recogidos los puntos de máxima concentración radiactiva y teniendo en consideración la fecha, dirección y velocidad del viento en cada momento en que se ha tomado la muestra (Fig. 11). Dentro de estas condiciones meteorológicas y parámetros fundamentales citados, para la elección de estos puntos, se ha tenido asimismo en cuenta, la dimensión y población en el punto en sí y próxima a él, eligiendo en lo posible los núcleos con mayor número de habitantes.

Para el análisis de estas muestras se ha procedido del modo expuesto en el Capítulo 3.

FIG. 11

TABLA VIII

Resultados obtenidos de la actividad de Kr-85 en efluentes de chimenea

Fecha	Volumen de muestra litros (CN)	Actividad $\mu\text{Ci}/\text{m}^3$
<u>Funcionamiento normal</u>		
24-3-1980 (.)	179,48	$2,1 \cdot 10^{-2} \pm 9, - \% (\sigma)$
24-3-1980	203	$1,7 \cdot 10^{-2} \pm 7, - \% (\sigma)$
<u>Con descarga de tanque de decaimiento</u>		
4-3-1980 (.)	178,48	$1,3 \cdot 10^{-1} \pm 9, - \% (\sigma)$
24-3-1980	179,04	$1,0 \cdot 10^{-1} \pm 9, - \% (\sigma)$

Los resultados de los análisis de las mismas vienen descritos en la Tabla IX.

De todos los valores expuestos en las tablas, se ha colocado en el anexo correspondiente al programa (Anexo III), un ejemplar representativo de cada tipo de muestra analizada (.)

6.5 Determinación de Kr-85 en muestras ambientales y en efluentes gaseosos de la Central Nuclear de Sta. María de Garoña

6.5.1 Central Nuclear de Sta. María de Garoña

La Central Nuclear de Sta. María de Garoña está instalada en la provincia de Burgos, próxima a esta localidad, a orillas del río Ebro. Se inició su construcción a finales del año 1966. La Central es propiedad de Centrales Nucleares del Norte, NUCLENOR, S.A. (50% de Iberduero y 50% de Electra de Viesgo), y está alimentada por un reactor de agua en ebullición, con uranio enriquecido como combustible, suministrado por la General Electric de EE.UU., con una potencia neta de 440 MWe. Su inauguración oficial fué el 21 de septiembre de 1971.

Características de funcionamiento

Tipo de reactor	BWR
Potencia eléctrica neta	440 MWe
Tipo de combustible	Oxido de uranio enriquecido en U-235

TABLA IX

ultados obtenidos de la actividad de Kr-85 en las muestras ambiente-
de la Central Nuclear de Zorita

Fecha	Lugar de muestreo	Distancia del foco emisor	Volumen de muestra litros (CN)	Actividad pCi/m ³
-3-1980 (.)	Porteria de la Central	200 mts en dirección WSW	356,1	17,- \pm 88,- % (σ)
5-5-1981	Porteria de la Central	Idem	1100	13,1 \pm 39,- % (σ)
5-5-1981 (.)	Residencia de la Central	500 mts en dirección E	1030	16,7 \pm 14,- % (σ)
5-5-1981	Almonacid de Zorita	3,6 Km en dirección SE	1080	17,1 \pm 13,- % (σ)
4-3-1980	Almoguera	10 Km en dirección SW	348,92	13,7 \pm 89,- % (σ)

Enriquecimiento Aproximadamente 2,62%
Cantidad de combustible en el
nucleo 73.000 Kg
Producción anual de energía 3.000 millones de KWh

6.5.2 Resultados de los muestreos de los efluentes gaseosos
y ambientales de la Central Nuclear de Sta. María de
Garroña

En esta Central se han tomado muestras, solamente de los efluentes de la chimenea del reactor y dos muestras ambientales en las proximidades de dicha Central.

El muestreo de los efluentes de chimenea se hizo a nivel del suelo, conexasionando la entrada del compresor del equipo de toma de muestra, de modo conveniente, al dispositivo que para tales fines tienen instalado en la chimenea.

Las ambientales se tomaron del modo ya descrito para este tipo de muestras.

Los resultados de los análisis y características de los muestreos, están indicados en las Tablas X y XI.

6.6 Determinación de Kr-85 en muestras ambientales y en
efluentes gaseosos de la Central Nuclear de Vandellós

6.6.1 Central Nuclear de Vandellós

La Central Nuclear de Vandellós está situada en

TABLA X

Resultados obtenidos de la actividad de Kr-85 en efluentes de chimenea

Fecha	Volumen de muestra litros (CN)	Actividad $\mu\text{Ci}/\text{m}^3$
6-5-1981	183,25	$3,6 \cdot 10^{-3} \pm 12, - \% (\sigma)$
6-5-1981	182,24	$4,2 \cdot 10^{-3} \pm 9, - \% (\sigma)$

TABLA XI

Resultados obtenidos de la actividad de Kr-85 en las muestras ambientales de la Central Nuclear de Sta. María de Garoña

Fecha	Lugar de muestreo	Distancia del foco emisor	Volumen de muestra litros (CN)	Actividad $\mu\text{Ci}/\text{m}^3$
5-5-1981	Orbañanos	3,3 Km. en dirección SE	1040	$17,2 \pm 13, - \% (\sigma)$
5-5-1981	Tobaliñina	4,3 Km. en dirección SE	1000	$14,5 \pm 14, - \% (\sigma)$

la costa Mediterránea, al sur de Hospitalet del Infante, en el término municipal de Vandellós. Se inició su construcción a finales de 1967. Es una Central hispano-francesa, propiedad de la sociedad Hifrensa (25% Electricité de France, 23% de cada una de las sociedades, Fuerzas Eléctricas de Cataluña, Hidroeléctrica de Cataluña y ENHER, y el 6% de Fuerzas Hidroeléctricas del Segre), provista de un reactor de tecnología francesa moderado por grafito y refrigerado por gas (dióxido de carbono) que utiliza uranio natural como combustible. Tiene una potencia neta de 405 MWe. Alcanzó su criticidad el 11 de febrero de 1972.

Características de funcionamiento

Tipo de reactor	Grafito-gas
Potencia eléctrica neta	405 MWe
Tipo de combustible	43.000 elementos de uranio natural
Peso total aproximado de combustible	440 Tm
Cantidad de CO ₂ en el circuito	205 Tm
Producción anual de energía	3.283,103 millones de KWh

6.6.2 Resultados de los muestreos de los efluentes gaseosos y ambientales de la Central Nuclear de Vandellós

Se hicieron tomas de muestra de los efluentes de la chimenea de baja, correspondientes a la ventilación de la zona controlada del reactor conexasionando el compresor

del equipo de toma de muestra con una sonda de la chimenea. Se tomaron igualmente en la nave del edificio del reactor J-6 y en la nave de las piscinas. Estas dos últimas corresponden a muestras ambientales dentro del recinto controlado.

Los resultados de los análisis de estas muestras y características de las mismas, se detallan en la tabla XII.

6.7 Determinación de Kr-85 en muestras ambientales de la Central Nuclear de Almaraz

Las muestras ambientales en la Central Nuclear de Almaraz, se tomaron previamente a su funcionamiento con fecha 16-3-81 con el fin de que sirvieran como controles de fondo, como punto de partida y referencia en el futuro.

6.7.1 Central Nuclear de Almaraz

La Central Nuclear de Almaraz, está situada en el término municipal de Almaraz, provincia de Cáceres, junto a un embalse artificial que se ha creado para su refrigeración, sobre el arroyo Arrocampo, afluente del Tajo, en el pantano de Torrejón. Es propiedad de la Compañía Sevillana de Electricidad, Hidroeléctrica Española y Unión Eléctrica. La técnica elegida para esta Central ha sido la del reactor de agua ligera a presión. Consta de dos reactores con una potencia por unidad de 930 MWe. Su construcción se inició en 1973 y alcanzó su plena producción uno de los grupos a lo largo del primer semestre de 1.981.

TABLA XII

Resultados obtenidos de las medidas de la actividad de Kr-85 en las muestras de la Central Nuclear de Vandellós

Fecha	Volumen de muestra litros (CN)	Lugar de Muestreo	Actividad $\mu\text{Ci}/\text{m}^3$ de aire
5-11-1980	120	Chimenea de Baja	$1,3 \cdot 10^{-4} \pm 43, - \% (\sigma)$
5-11-1980	378,73	Nave del Edificio del Reactor J-6	$4,2 \cdot 10^{-4} \pm 13, - \% (\sigma)$
5-11-1980	373,81	Nave de las Piscinas	$3,4 \cdot 10^{-3} \pm 10, - \% (\sigma)$
5-11-1980	191,71	Nave de las Piscinas	$4,2 \cdot 10^{-3} \pm 11, - \% (\sigma)$

Características de funcionamiento

Tipo de reactor PWR
Potencia eléctrica neta 900 MWe
Tipo de combustible Dióxido de uranio enri-
quecido en U-235
Cantidad de Uranio en
el núcleo 72,6 Toneladas
Producción anual de energía ... 11.000 millones de KWh

6.7.2 Resultados de los muestreos ambientales de la Central Nuclear de Almaraz, previamente a su funcionamiento

Se han hecho solamente los muestreos en lugares establecidos como estaciones de muestreo por la misma Central. Los resultados y características de los mismos vienen indicados en la tabla XIII.

6.8 Consideraciones

Los valores correspondientes a la actividad de Kr-85 en la atmósfera, tanto en el Centro Nacional de Energía Nuclear como en las Centrales Nucleares, son similares a los encontrados en el Medio Ambiente en otros países del Hemisferio Norte (31) (62) (67).

Ha de tenerse en cuenta, que los resultados correspondientes a las muestras ambientales, corresponden

TABLA XIII

Resultados obtenidos de la actividad de Kr-85 en las muestras ambientales de la Central Nuclear de Almaraz.

	Lugar de muestreo	Distancia del foco emisor	Volumen de muestra litros (CN)	Actividad pCi/m^3
16-3-1981	Cerro Matraca	1,5 Km en di- rección S	1.047	$12,0 \pm 18,- \%$ (
16-3-1981	Las Caballe- rizas	1 Km en di- rección N	1.045	$20,4 \pm 15,- \%$ (

a actividades de Kr-85 puntuales, y como tales solo pueden ser orientativas.

Por la razón anteriormente expuesta, y por ser muy pequeño el número de muestreos efectuados en cada caso, no es posible llegar a ninguna conclusión válida respecto a las zonas de mínima difusión gaseosa en el entorno de cada foco emisor.

Las actividades de Kr-85 tanto en efluentes de la industria nuclear como en muestras ambientales, corresponden a muestreos puntuales y sus valores, están dentro de los límites restrictivos impuestos por la administración para cada instalación en particular y dentro de los admitidos para este radionucleido en el medio ambiente.



11

7. CONCLUSIONES.

7. CONCLUSIONES

1.- Es la primera vez que dentro de nuestro campo analítico se hace el estudio y desarrollo de un método de concentración, separación y medida radiactiva de Kr-85 ya que hasta la fecha, había sido medido conjuntamente con los otros gases de fisión.

2.- Se ha hecho el estudio y desarrollo de un método de concentración, separación y medida radiactiva de Kr-85, en efluentes nucleares y medio ambiente, procediendo de acuerdo con las líneas de trabajo llevadas a cabo en los Centros de Investigación de otros países, referenciados por Environmental Protection Agency (EPA).

3.- El método se basa en el paso del aire o muestra a analizar por las tres partes básicas del equipo: Tren de purificación donde es retenida la humedad y el CO_2 . Trampa de concentración de carbón activo donde son retenidos además del criptón, O_2 , N_2 , Ar, Xe, etc, y finalmente por el sistema de separación y purificación constituido por tres columnas de tamices moleculares, donde por sucesivas eluciones criogénicas se retiene el criptón, en una última trampa pequeña de carbón activo. De esta trampa se transfiere a un vial de recuento donde es medido por centelleo líquido.

Las operaciones de concentración efectuadas en el sistema de adsorción criogénica y subsiguientes puri-

ficaciones están fundamentadas en el principio físico de la variación del poder de adsorción de determinados adsorbentes en relación con la presión y temperatura a que están sometidos.

4.- El equipo correspondiente al método de referencia está construido totalmente de vidrio, y controlados los procesos de concentración y separación mediante un detector incorporado al mismo, consistente en una célula de conductividad térmica a cuyo calibrado se ha procedido previamente.

Del estudio del proceso de concentración y separación en nuestro equipo, de los gases nobles, y fundamentalmente el criptón de los demás gases presentes en la atmósfera, se ha deducido que el carbón activo contenido en la trampa de concentración, a la temperatura del nitrógeno líquido retiene cuantitativamente todos los gases nobles y parte de los otros gases restantes. Los libera a la temperatura del hielo seco con acetona y a la ambiente en su mayoría, y a 200° C en su totalidad. Los tamices moleculares, igualmente a la temperatura del nitrógeno líquido, retienen también cuantitativamente los gases nobles y parte residual de otros gases. Al elevar la temperatura a la del hielo seco con acetona, con arrastre de helio, a un flujo adecuado, emergen y se separan sin dificultad en el orden siguiente: Ar, O₂, Kr, N₂ y Xe. Los tiempos de retención en estas columnas son función del grado de activación de los tamices moleculares y la resolución entre picos es siempre mayor que la unidad.

Los caudales óptimos para una correcta concentración y separación son los siguientes: El paso de la muestra para su concentración ha de efectuarse a media atmósfera de presión y posteriormente, el flujo de gas helio como gas de arrastre a través de la trampa de carbón activo es de 1000 ml/min. y en cada una de las columnas separadoras de 400 ml/min.

El blanco correspondiente al gas residual en la trampa final de carbón activo, una vez transferido al vial de centelleo, resultó ser de 0,194 ml., medido en el manómetro diferencial que lleva dispuesto el equipo para la medida del gas final concentrado, purificado y separado.

5.- Del estudio de la medida radiactiva del Kr-85 por centelleo líquido se establecieron como bases operativas:

- a) Utilización de viales de centelleo confeccionados con vidrio de bajo contenido en K-40, cerrados con tapones de caucho nitrilo y a su vez con precintos metálicos de aluminio, para la obtención de un cierre perfectamente estanco.
- b) Realización de vacío previo en el vial de 30 min. y como condición óptima que el volumen de centelleador que ocupa el vial sea máximo haciendo mínima la cámara vacía de la parte superior del vial ya que el criptón en disolución tiende a desprenderse y a ocupar esta cámara, originando un considerable descenso de la eficiencia.

Con estas condiciones han sido obtenidos el valor del fondo de medida radiactiva y las curvas de calibrado.

6.- Se ha estudiado la eficiencia del proceso, determinando el volumen efectivo del criptón recogido en el vial en función del introducido, haciendo las experiencias para cantidades variables de Kr patrón de baja actividad, considerando la eficiencia el cociente entre ambos ó pendiente de la recta obtenida en su representación gráfica, ascendiendo a un valor del 62%. Se ha observado también, que al volumen de patrón introducido, se va incorporando una cantidad creciente de gas de arrastre, en función del criptón patrón. Este volumen, Volumen muerto, viene representado por la diferencia entre el volumen de gas recogido en el vial y el volumen de criptón medido. Este valor es necesario en los cálculos, y se obtiene a partir de la gráfica construida al respecto.

7.- Teniendo en cuenta sobre todo la concentración de criptón en la atmósfera, 1,14 ppm, la eficiencia o recuperación del proceso del método de referencia, así como otros parámetros que intervienen en los resultados finales, el volumen de muestra adecuado para que el error acumulado sea aceptable ha de ser aproximadamente de 1 m^3 . Cuando, circunstancialmente, han de ser inferiores a este volumen, es conveniente la adición de criptón patrón o portador. El volumen de criptón portador a agregar se ha fijado en 3 ml, con el que la eficiencia de recuperación es óptima.

La adición de portador es muy útil para muestras de efluentes de la Industria nuclear, en las que por su media o alta actividad, han de manejarse cantidades pequeñas. En muestras ambientales, pequeñas, debido al gran error con que vienen afectados los resultados, solo es aconsejable en casos determinados.

8.- Se ha desarrollado y aplicado un programa de cálculo en FORTRAN-IV, que facilita la labor operacional para la aplicación rutinaria del método y que obtiene la actividad en pCi/m^3 de muestra con el tanto por ciento de error correspondiente.

9.- Con el fin de comparar técnicas y resultados se ha colaborado con el Max-Planck Institut für Kernphysik, en Freiburg, (República Federal de Alemania), intercambiando muestras ambientales y analizando de este modo por centelleo líquido y contadores proporcionales. Esta última técnica se le puede considerar como de referencia debido a los 10 años de experiencia que posee el laboratorio de Freiburg. Los resultados obtenidos por ambos métodos no presentan discrepancias apreciables.

10.- Se ha estudiado la medida de Kr-85 por espectrometría gamma, pero debido a la baja relación de desintegración de la radiación gamma emitida (0,43%) y el que ésta radiación es indistinguible de la radiación de aniquilación (0,514 y 0,511 MeV respectivamente) limitan la precisión de la medida y reducen la sensibilidad del método. El límite de detección es relativamente alto, no pudiendo por lo tanto

medir actividades ambientales de Kr-85 ya que la actividad a medir sería inferior al límite. No obstante es aplicable a los efluentes de centrales nucleares.

11.- Dada la larga duración del proceso de concentración y separación en el equipo de referencia de vidrio se ha diseñado, construido y puesto a punto un nuevo equipo metálico basado en los mismos principios, pero de más fácil manejo. También se ha simplificado, eliminando dos de las tres columnas separadoras, obteniéndose de este modo mayor rapidez en los análisis y sin pérdida significativa de su eficiencia.

Se ha procedido a determinar sus características y parámetros esenciales para su utilización, estableciendo que en relación al proceso de concentración y separación, solo difiere del de vidrio, en el flujo de elución del criptón, en las columnas separadoras menor en este caso, 100 ml/min. frente a 400 ml/min. en el de vidrio. También en muestras grandes, la temperatura de elución de los gases de la trampa de carbón activo se hace más escalonada. A fin de eliminar la mayor cantidad posible de los gases que acompañan al criptón, previo al paso a la columna separadora, se coloca un baño intermedio de alcohol con hielo seco, entre el inicial a la temperatura del hielo seco con acetona y el calentamiento a 200° C final. El ensayo en blanco del equipo metálico es mayor, que el del vidrio. Por lo que se refiere a la eficiencia, es ligeramente superior a 65%. El volumen muerto es significativamente mayor, pero no ofrece dificultades dentro del rango

de volúmenes de criptón en el que trabajamos.

12.- El equipo metálico presenta como ventajas aparte de su más fácil manejo y solidez, antes citadas, su mayor estanqueidad evitando en gran parte las fugas eventuales y continuas, tan frecuentes en los equipos de vidrio, y tan difíciles de detectar y controlar. Quedan igualmente suprimidas las roturas de trampas y columnas quedando asegurada la constancia de sus parámetros. Por otra parte con el diámetro mayor de sus conducciones, que permite un paso de muestra más rápido y la supresión de las dos columnas separadoras se consigue un acortamiento del tiempo de los análisis de unas dos horas frente a las 10 empleadas con el equipo de vidrio. Como inconveniente tenemos el aumento de volumen muerto, pero como hemos indicado, no ofrece dificultades dentro del intervalo de volúmenes de criptón para el que hemos hecho el estudio. El mayor diámetro de este equipo en relación con el de referencia de vidrio, aunque ofrece ventajas, como hemos dicho anteriormente, da lugar también a una pérdida de velocidad lineal y por tanto de eficiencia de la columna, pero ésta pérdida no es significativa dado el gran poder de resolución de la columna separadora.

13.- Finalmente se ha aplicado el método estudiado, y empleados los equipos descritos, para la obtención de medidas de Kr-85 en el medio ambiente y en efluentes de instalaciones nucleares, haciendo los muestreos en lugares que hemos considerado de interés actual o futuro. Los muestreos ambientales se han llevado a cabo en el Centro

de Energía Nuclear "Juan Vigón" de la JEN y en las cuatro Centrales Nucleares existentes actualmente en España en funcionamiento: Zorita, Sta. María de Garoña, Vandellós y Almaraz, habiéndose efectuado éstos en naves e instalaciones o en los alrededores de éstos centros. En las tres primeras Centrales, estando éstas en funcionamiento y en la última previamente a su entrada en servicio.

Las medidas en efluentes gaseosos de centrales nucleares corresponden a chimeneas de ventilación y gases de tanques de decaimiento.

14.- Para efectuar la toma de muestra ambiental, se ha construido un sistema sencillo de muestreo, constituido por una botella metálica, de dimensiones variables, adaptada con una válvula muestreadora, para la posible adición de portador, a un compresor. El aire bombeado se hace pasar previamente a través del filtro correspondiente de tamices moleculares con el fin de eliminar gran parte de H_2O y CO_2 . En el caso de efluentes gaseosos de instalaciones nucleares el equipo de muestreo se ha adaptado del modo más conveniente al sistema correspondiente.

Los puntos de muestreo han sido fijados con determinados criterios, teniendo en cuenta, la estabilidad metereológica, la velocidad y dirección del viento, aparte del lugar adecuado previamente establecido en cuanto a proximidad del foco emisor, población existente y su dimensión.

15.- Los valores correspondientes a estas medidas, desde el punto de vista ambiental, tanto en el Centro "Juan Vi-gón" (JEN) como en las centrales nucleares, son acordes con los reseñados por los distintos laboratorios europeos que efectúan balances de éste radionucleido. Respecto a efluentes de instalaciones nucleares hemos de indicar que están dentro de los límites permitidos por la administración para la evacuación de efluentes gaseosos a la atmósfera.

8. BIBLIOGRAFIA.

8. BIBLIOGRAFIA

1. Alonso Santos, A., *Energía Nuclear* 18 (89) May. Jun. (1974).
2. Andrew, P., Hull., Report BNL-17303 (1972).
3. Botlino, A., Lembo, G., Scacco, F., Scioechetti, G., Lasa, I., Symposium on Environment Surveillance around Nuclear Installations. Viena. (1974) IAEA-SM-180/66 p 191.
4. Carden, J.E., *Isotopes and Radiation Technology* 5 No 2 1967-1968.
5. Cook Shearer, E., Report TID-25286 (1969)
6. Cryogenic Reference Data (Unión Carbide Corp., 1967)
7. Csongor, E., *Fiz Szemle* 20 No 2 36-41 (1975).
8. Csongor, E., "The second International Conference on Low-Level counting: 24-28 Nov. 1980.
9. Cummings, S. L., Shearing, R. L., Porter, C. R., Symposium on Rapid Methods for Measuring Radioactivity in the Environment. Viena (1971) IAEA-SM-148/11 p 163 CONF 710705 (1971).

10. Curtis, M.L., Ness, S.L., Betz, L.I., Anal Chem., 38 636 (1966).
11. Curtis, M.L., Roik, H.L., Anal. Chem. 36 2047 (1964)
12. Charrier, G., Dupuis, M.C., Lute, M., Massimino, D., Proceeding of Int. Symp. Rapid Methods for Measuring Radioactivity in the Environment. Viena (1971) IEA-SM-148/12 p 101.
13. Charrier, G., Malherbe, D., Bull. d Inform. Sci. et technique No 200, 59 (1975)
14. Charrier, G., Report CEA-R-3889 (1970).
15. De Vries, H., Appl. Sc. Research (B). 5, 387. (1956).
16. Delibrias, G., Jehanno, H., Bull. d Inform. Sci. et technique No 30, 14-15 (1959).
17. Downing, I.C., Symposium on The Determination of Radionuclides in Environmental and Biological Materials London (1978).
18. Dupuis, M. C., Lutz, M., Massimino, D., Report CEA-r-4090 (1971).
19. Ehhalt, D., Munnich, K. D., Roether, W., Schold, J., Stich, W., Proceeding of 3 Int. Conf. of the Peaceful Uses of Atomic Energie, Geneve. (1964).

20. Farges, L., Patti, F., Gros, R., Bourgeon, P.J., Radioanal. Chem. 22, 147 (1974).
21. Fessler, H., Koenig, L.A., Nester, K., Winter, M., Symposium on Environmental Behaviour of Radionuclides Released in the nuclear Industry. Viena (1973) IAEA-SM-173/23 p 663.
22. Griesser, O., Sittkus, A., Z. Naturforsch 16 1620 (1961).
23. Handbook of Chemistry and Physics (Weast and Selby, 1971).
24. Handbook of Radiochemical Analytical Methods. U.S. Environmental Protection Agency, EPA-680/4-75-001.
25. Heras Iñiguez, Ma C., Pérez García, Ma M., Grau Malonda A., Informe de la División de Química QA 2723/I-2 (1980).
26. Horrocks, D.L., Studier, M.H., Anal. Chem. (36) 11, (1964).
27. Horrocks, D.L. Applications of Liquid Scintillation Counting, Academic Press 1974.
28. ICRV nº 12 1968.
29. Informe Meteorológico de la Central Nuclear de Zorita por Jaime Castejón Chacón Enero 1966. Madrid.

30. Instrumentation for Environmental Monitoring Radiation Oct. 1973.
31. Jassens, A., Raes, F., Cottens, E., Eggermont, G., Buysse, J., Colloque international sur les methodes de comptage et la spectrometrie a de faibles concentrations.
32. Johns, F.B., Symposium on Noble Gases. CONF 730915 (1973) pp 225-238.
33. Johns, F.B., Jaquish, R.E., Report CONF 700816 2 (1970).
34. Kapisovsky, V., Report EGU-5120702 p 105 (1972).
35. Keller, J.H., Webb, G.W., Report IN-1316 (1969).
36. López Rodríguez, M., Energía Nuclear 20 Nº 99 1976 p17.
37. Mediano, G., Energía Nuclear Nº 120 Jul-Ag 1979.
38. Mock, J.E., Ind. Eng. Chem. 53 12 (1961).
39. NCRP. Report nº 44 (1975).
40. Nomura, Tamotsu, Yamato, Aiji, Kinoshita Mutsumi., Report PNCT-831-75-02, p 182-7 (1975).
41. Oscarsón, E.E., Symposium on noble gases. CONF. 730915 (1975).

42. Pannetier, R., Report CEA-R-3591 (1968).
43. Paperiello, C.I., Report CONF-730915 (1973).
44. Pascual Martínez, F., Energía Nuclear nº 56 Nov.
Dic. 1968.
45. Pascual Martínez, F., Química e Industria 26 nº 12
Dic. 1980 p 874.
46. Pérez, A., Travesí, A., Palomares, J. JEN 423
Madrid 1978.
47. Pérez García, Ma M., Energía Nuclear 21 (110) Nov.
Dic. (1977).
48. Pérez García, Ma M., Energía Nuclear, 20 (104) Nov.
Dic. (1976).
49. Pérez García, Ma M., VII Curso de A.Q.I. (1971).
50. Pérez García, Ma M., Energía Nuclear nº 110 Nov. Dic.
1977.
51. Ramsay, W., Travers, M., Proc. Roy. Soc. 63. 405
(1898).
52. Report ORNL - 4007. UC-411 (1966).
53. Rozanski, K., Environment International 2 pp 139-143
(1979).

54. Sax, N.I., Denny, J.D., Reeves, R.R., Anal. Chem. 40, 1915 (1968).
55. Sax, N.I., Reeves, R.R., Denny, I.D., Rad. Health. Data, Report 10.99-101 (1969).
56. Schröder, K.J.P., Roether, W.I., Symposium on Isotope Ratios as Pollutant Source and Behaviour Indicators Viena. (1974) IAEA-SM-191/30 p231 (1975).
57. Schröder, J., Munnich, K.O., Nature 233. 29 (1971).
58. Shuping, R.E., Philips, C.R., Moghissi, A.A. Anal. Chem. 31, 2082 (1969).
59. Smith, D.G., Cochran, J.A., Shleien, B., Report CONF-700816, 2, (1970).
60. Stevenson, D.L., Johns, F.B., Symposium on Rapid Methods for Measuring Radioactivity in the Environment Viena (1971) IAEA-SM-148/68 p 159.
61. Stockburger, H., Sittkus, A., Z. Naturforsch. 30 A (8), 859-61 (1975).
62. Stockburger, H., Sartorius, H., Sittkus, A., Z. Naturforsch. 32 (11), 249 (1977).
63. Szeless, Von A., und Oszuszký, F., Atomwirtschaft Atomtechnik 26 Nov. 1981 p 602.

64. Tanarro Sanz, A., Instrumentación Nuclear JEN 1970 Madrid.
65. Telegadas, K., Ferber, G.J , Report HALS-294, I-71 (1975).
66. Vernon, E., Andrews and Donald, T., Wruble, Report NERC-LV-539-504 (1973) CONF-LV-539-504 (1973).
67. Wardaszko. Nukleonika 23 nº 8/78.
68. Wardaszko, T., Symposium on Noble Gases. CONF 730915 (1973) pp 20-23.
69. 10 CFR-50 Apendix 1, Federal Register, 40 nº 87 (1975)

ANEXO I

ANEXO I

Relación de símbolos y abreviaturas utilizadas en el cálculo

- A = Actividad de una muestra ambiental expresada en pCi/m^3 aire.
- A' = Actividad de una muestra atmosférica a la que se le ha añadido portador, en dpm/ml de Kr.
- A'' = Actividad de criptón en dpm/ml en un efluente nuclear.
- A_{Kr} = Actividad del Kr-85 recogido en el vial en dpm/ml Kr.
- A_M = Actividad de Kr-85 en una muestra de efluente de la industria nuclear en pCi/m^3 de muestra.
- A_p = Actividad del patrón en dpm/ml .
- E = Eficiencia de recuperación del proceso.
- ε = Eficiencia de recuento.
- N = Tasa de recuento neta en cpm de Kr-85 recogido en el vial.
- P = Presión manométrica en mm Hg .
- T = Temperatura en $^{\circ}\text{K}$
- V = Volumen de la muestra en m^3 .

- V_M = Volumen en ml de gas He recogido en el vial.
- V_{Kr} = Volumen efectivo de Kr recogido en el vial en ml en condiciones normales.
- V_{Kr-85} = Volumen de Kr-85 en ml recuperado en el vial correspondientes a la muestra analizada.
- $V_{(Kr-85)i}$ = Volumen de criptón en ml en condiciones normales presente en la muestra atmosférica.
- V_P = Volumen de criptón patrón recuperado.
- V_{pi} = Volumen de criptón patrón en ml en condiciones normales introducido en la muestra.
- V_T = Volumen total de Kr en ml en una muestra ambiental incluido el patrón.
- σ = Desviación típica.

133

ANEXO II

ANEXO II

Para mejor comprensión de los resultados, se ha realizado el cálculo de los errores para cada uno de los apartados correspondientes al tipo de muestras al que hemos aplicado el método en estudio.

Errores correspondientes a los resultados de muestras ambientales sin portador

Si consideramos la fórmula que nos permite determinar la actividad en este tipo de muestras,

$$A = \frac{0,513 \cdot N}{V_{Kr} \cdot \epsilon} \text{ pCi/r}^3 \text{ de aire}$$

(Apartado 3.9.1), tendremos como variables fundamentales: La tasa de recuento neta N en cpm, el volumen efectivo de criptón recogido en el vial V_{Kr} en ml y la eficiencia de recuento ϵ , parámetros todos ellos que vamos a considerar por separado.

a) La desviación de la tasa de recuento neta N en cpm vendrá expresada por:

$$[1] \quad \sigma_N = \sqrt{\frac{M}{T} + \frac{F}{T'}}$$

en donde: M = Tasa de recuento de la muestra en cpm.
 F = Tasa de recuento del fondo en cpm.

- -

T = Tiempo total de recuento de la muestra
en min.

T' = Tiempo total de recuento del fondo en min.

b) En la determinación de la desviación correspondiente al V_{Kr} intervienen varias variables bien sea de modo directo o indirecto puesto que $V_{Kr} = V_T - V_M$

siendo:
$$V_T = \frac{\text{volumen vial} \cdot P}{T} \cdot \frac{273}{760}$$

En ésta última expresión han de considerarse los errores cometidos en las medidas de la presión, la temperatura y en la calibración del volumen de los viales.

La calibración del volumen de los viales se hizo con agua destilada, por pesada y se tomó el valor medio de la calibración de veinticinco viales y setenta y cinco pesadas, resultando un valor de $19,78 \pm 0,61 (\sigma)$.

La lectura de la presión en el manómetro diferencial M.D., expresada en mm de Hg, viene dada por $P = 9,99 \cdot h$ siendo h la diferencia de altura leída en las ramas, en cuya escala $\Delta h = 0,1$ cm. Considerando $3\sigma = 0,1$, tendremos $\sigma_h = 0,033$ y por tanto $\sigma_P = 9,99\sigma_h = 0,32$.

Con respecto a la temperatura consideramos, al igual que en el caso anterior, el error máximo de lectura

del termómetro $\Delta T = 0,5^{\circ}\text{C}$ como 3σ , luego $\sigma_t = 0,17$.

Para facilidad del cálculo consideramos a la expresión correspondiente a V_T del párrafo b)

$$V_T = \frac{(A)}{T} \cdot k,$$

siendo $k = \frac{273}{760} = 0,36$ y llamando (A) al numerador, es decir al producto del volumen del vial por la presión, con lo cual la desviación correspondiente a este producto será:

$$[2] \quad \frac{\sigma(A)}{(A)} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{\text{vol. vial}}}{\text{vol. vial}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_P}{P}\right)^2}$$

$$\sigma_A = (A) \sqrt{\left(\frac{\sigma_{\text{vol. vial}}}{\text{vol. vial}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_P}{P}\right)^2}$$

Por otra parte, siguiendo con la misma expresión y llamando (B) al cociente (A)/T tendremos como desviación de este cociente:

$$[3] \quad \frac{\sigma(B)}{(B)} = \sqrt{\left(\frac{\sigma(A)}{(A)}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_T}{T}\right)^2}$$

$$\sigma_{(B)} = (B) \sqrt{\left(\frac{\sigma(A)}{(A)}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_T}{T}\right)^2}$$

Obteniendo finalmente como valor para la desviación de V_T

$$[4] \quad \sigma_{V_T} = 0,36 \sigma_A$$

Por lo que respecta a la desviación del volumen de criptón V_{Kr} , aplicando el mismo método de cálculo tendremos:

$$[5] \quad \sigma_{V_{Kr}} = \sqrt{\sigma_{V_T}^2 + \sigma_{V_M}^2}$$

Como el V_M es un valor variable, dependiente del volumen de criptón concentrado en el sistema, (Apartado 3.7), la desviación se determina a partir de una serie de valores obtenidos para cada punto del intervalo estudiado.

c) Por lo que respecta a la desviación de la eficiencia de recuento ϵ , σ_ϵ es un valor constante para cada valor de ϵ , que se obtiene a partir de los datos empleados para la representación de la curva de calibrado.

Determinadas las desviaciones correspondientes a las tres variables N , V_{Kr} y ϵ , que intervienen en la fórmula que da la actividad procedemos, como en los casos anteriores para facilitar el cálculo, a cambio de variables, haciendo $V_{Kr} \cdot \epsilon = (C)$ y determinando la desviación correspondiente al producto

$$[6] \quad \frac{\sigma_{(C)}}{(C)} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{v_{Kr}}}{v_{Kr}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\epsilon}}{\epsilon}\right)^2}$$

$$\sigma_{(C)} = (C) \sqrt{\left(\frac{\sigma_{v_{Kr}}}{v_{Kr}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\epsilon}}{\epsilon}\right)^2}$$

Obtenidas así las desviaciones correspondientes al numerador N y denominador (C) de la fórmula de partida de la actividad, se procede a determinar finalmente la desviación correspondiente a dicho cociente (D) = N/C resultando ser

$$[7] \quad \frac{\sigma_{(D)}}{(D)} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_N}{N}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{(C)}}{(C)}\right)^2}$$

$$\sigma_{(D)} = (D) \sqrt{\left(\frac{\sigma_N}{N}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{(C)}}{(C)}\right)^2}$$

y por tanto, llegamos como resultado final a la siguiente expresión:

$$[8] \quad \sigma_A = 0,513 \sigma_D$$

de cuyo valor se obtendrá la desviación típica relativa de la actividad σ_A / A

Errores de los resultados de muestras ambientales con portador

A partir igualmente que en el caso anterior de la fórmula que nos permite calcular la actividad de la muestra,

$$A' = \frac{A_{Kr} \cdot V_{Kr} - A_P V_P}{V_{Kr-85}} \quad (\text{Apartado 3.9.2})$$

se procede a determinar la desviación correspondiente a cada una de las variables para interrelacionarlas posteriormente entre sí. Como los errores de los volúmenes van implícitos en los cálculos de la actividad no se han tenido en cuenta como tales en este desarrollo. Partiendo de la expresión: $A' = k A_{Kr} - k' A_P$

Realizando el cambio de variables $k A_{Kr} = (F)$ y $k' A_P = (G)$ tendremos:

$$[9] \quad \sigma_A = \sqrt{\sigma^2(F) + \sigma^2(G)}$$

que será la desviación de la actividad expresada en dpm/ml Kr, y expresarla en pCi/m³ de aire $0,513 \sigma_A$

Errores en los resultados de muestras de efluentes de la industria nuclear

En este caso, refiriéndonos a la actividad por m^3 de muestra,

$$A_M = \frac{A''}{E \cdot V_M} \quad (\text{Apartado 3.9.3})$$

tendremos como variables a tener en cuenta, la actividad del efluente en dpm de criptón "A", la eficiencia del proceso E y el volumen de muestra V_M .

La desviación de A'' se obtiene a partir de la expresión: $A'' = A_{Kr} V_{Kr} - A_p V_p$ exactamente igual a como se determinó en el apartado anterior $\sigma_{A'}$, [9] .

La desviación de la eficiencia σ_E es un valor constante para cada valor de E, obtenido a partir de una serie de valores de la eficiencia del equipo y calculados previamente.

El volumen de la muestra se supone constante.

La desviación final, A_M haciendo el cambio de variable $(H) = A/E$ tendremos

$$[10] \quad \frac{\sigma_{(H)}}{(H)} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{A''}}{A''} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_E}{E} \right)^2}$$

obteniendo como desviación final de A_M en pCi/ m^3

$$A_M = \sigma_{(H)} / 2,22 \cdot V_M$$

121

ANEXO III

ANEXO III

Cálculo de la actividad del Kr-85 en muestras ambientales con y sin portador y en efluentes nucleares realizado con el programa Kr-85

Este programa se ha compilado y cargado en un computador Hewlett Packard serie 1000, Mod. 2113 B de 100 K de memoria y dotado de una memoria auxiliar en disco, igualmente Hewlett Packard, Mod. 7900 A.

Los periféricos utilizados son: Pantalla H.P. Mod. 2621 A para entrada de datos, e impresora H.P. Mod. 2631 B para la salida de resultados.

Entrada de datos y cálculos

El programa se inicia solicitando, a través de la pantalla, el tipo de muestra a calcular y referencia de la misma, pudiendo constar hasta de 40 caracteres alfanuméricos. Seguidamente requiere, para todos los casos a calcular, los siguientes datos :

- 1 - Número de cuentas y su desviación típica.
- 2 - Volumen muerto y su desviación típica.
- 3 - Presión y temperatura absoluta a las que han sido realizadas las medidas.
- 4 - Eficiencia de recuento y su desviación típica.

En el caso de tratarse de muestras con adición de portador solicita además:

- 5 - Actividad del patrón en dpm.
- 6 - Volumen inicial del patrón.
- 7 - Volumen inicial de Kr en la muestra (solo en muestras ambientales).

Cuando se trata concretamente de efluentes de la Industria nuclear, se precisa también como dato:

- 8 - Eficiencia del proceso de recuperación.

Como datos constantes a todas las experiencias y que el programa tiene en una sentencia DATA figuran:

- 9 - El volumen del vial y su desviación típica.
- 10 - Desviación típica de la presión y de la temperatura absoluta a las que se realiza la medida.

Introducidos los datos se efectúan los cálculos, teniendo en cuenta que las desviaciones típicas de las magnitudes implicadas vienen realizadas por la subrutina SIGMA.

Salida de resultados

La salida de resultados viene encabezada por la referencia de la muestra a calcular y su tipo, expo-

niendo a continuación un resumen de los datos de entrada de mayor interés a fin de constatar posibles errores de mecanografiado de éstos. Da, a continuación, una relación de resultados parciales de los cálculos, y finalmente la actividad en pCi/m^3 del Kr-85 en la muestra.

R85 T=00004 IS ON CRO0010 USING 00025 BLKS R=0163

```

1  FTN4
2  PROGRAM KR85
3  C  PROGRAMA QUE CALCULA LA ACTIVIDAD DE KR-85 DE UNA MUESTRA
4  C  GASEOSA, PARA TRES TIPOS DE MUESTRAS: AMBIENTALES CON Y SIN
5  C  PORTADOR Y DE EFLUENTES CON PORTADOR
6  C  FEBRERO 1982.
7  REAL N
8  DIMENSION LABEL(20)
9  DATA VV/19.78/,SVV/0.61/,SH/0.32/,SF/0.32/,ST/0.17/
10 DATA SEFR/4.8/
11 9  WRITE(1,10)
12 10 FORMAT(3X,"MUESTRA AMBIENTAL SIN PORTADOR 1",/,3X,"MUESTRA "
13 + "AMBIENTAL CON PORTADOR 2",/,3X,"MUESTRA EFLUENTE CON POR",
14 + "TADOR 3")
15 READ(1,*)NOP
16 WRITE(1,5)
17 5  FORMAT(3X,"REFERENCIA DE LA MUESTRA ?")
18 READ(1,6)(LABEL(I),I=1,20)
19 6  FORMAT(20A2)
20 C  ENTRADA DE DATOS
21 WRITE(1,20)
22 20 FORMAT(3X,"NUMERO DE CUENTAS Y SU DESVIACION TIPICA ?")
23 READ(1,*)N,SN
24 WRITE(1,30)
25 30 FORMAT(3X,"VOLUMEN MUERTO Y SU DESVIACION TIPICA ?")
026 READ(1,*)VM,SYM
27 WRITE(1,40)
28 40 FORMAT(3X,"PRESION (ml Hg) Y TEMPERATURA (G. Kelvin) ?")
029 READ(1,*)P,T
30 WRITE(1,50)
31 50 FORMAT(3X,"EFICIENCIA DE CONTAJE (%) Y SU DESVIACION ?")
032 READ(1,*)EFI1,SEFI1
33 EFI=EFI1/100.
34 SEFI=SEFI1/100.
35 IF(NOP.EQ.1)GO TO 1
036 WRITE(1,70)
37 70 FORMAT(3X,"ACTIVIDAD EN dpm DEL PATRON Y SU DESVIACION ?")
038 READ(1,*)ACPA,SACPA
39 WRITE(1,71)
40 71 FORMAT(3X,"VOLUMEN INICIAL DEL PATRON ?")
041 READ(1,*)VIP
42 IF(NOP.EQ.3)GO TO 3
043 WRITE(1,72)
044 72 FORMAT(3X,"VOLUMEN INICIAL DEL KR ?")
045 READ(1,*)VIK
046 GO TO 1
047 3  WRITE(1,80)
048 80 FORMAT(3X,"EFICIENCIA RECUPERACION EQUIPO (%) ?")
049 READ(1,*)EFR1
050 EFRE=EFR1/100.
051 SEF=SEFR/100.
052 WRITE(1,81)
053 81 FORMAT(3X,"VOLUMEN DE MUESTRA ?")
054 READ(1,*)VOLT
055 1  WRITE(1,60)

```



```

0056 60  FORMAT(3X,"IMPRESORA CONECTADA Y PAPEL AL PRINCIPIO ?")
0057      READ(1,*)NG
0058 C    SE HACEN LOS CALCULOS PARCIALES ANTES DEL DE LA ACTIVID
0059 C    DE ACUERDO CON EL TIPO DE MUESTRA
0060 C    MUESTRA AMBIENTAL SIN PORTADOR
0061      VOL=(273.*VV*P)/(760.*T)
0062      B=VV*P
0063      CALL SIGMA(VV,SVV,P,SP,B,SB)
0064      A=B/T
0065      CALL SIGMA(B,SB,T,ST,A,SA)
0066      VT=273.*A/760.
0067      SVT=273.*SA/760.
0068      VK=VT-VM
0069      SVK=SQRT((SVT**2)+(SVM**2))
0070      H=VK*EFI
0071      CALL SIGMA(VK,SVK,EFI,SEFI,H,SH)
0072      ACTIV=1.14*N/(2.22*H)
0073      X=N/H
0074      CALL SIGMA(N,SN,H,SH,X,SX)
0075      SACT=1.14*SX/2.22
0076      IF(NOP-2)100,200,300
0077 C    MUESTRA AMBIENTAL CON PORTADOR. SE CALCULAN LOS VOLUMEN
0078 200  VAUX=VIP+VIK
0079      VP=VK*VIP/VAUX
0080      VKR85=VK*VIK/VAUX
0081      C1=VK/VKR85
0082      C2=VP/VKR85
0083      D=C1*X
0084      SD=C1*SX
0085      F=C2*ACPA
0086      SF=C2*SACPA
0087      APRIM=D-F
0088      SAPR=SQRT((SD**2)+(SF**2))
0089      ACTIV=1.14*APRIM/2.22
0090      SACT=1.14*SAPR/2.22
0091      GO TO 100
0092 C    MUESTRA DE EFLUENTES NUCLEARES
0093 300  VP=EFRE*VIP
0094      ASEG=X*VK-ACPA*VP
0095      SASEG=SQRT((SX**2)+(SACPA**2))
0096      ACTIV=ASEG/(2.22*EFRE*VOLT)
0097      CALL SIGMA(ASEG,SASEG,EFRE,SEF,ACTIV,SACT)
0098 C    SALIDA DE RESULTADOS
0099 100  WRITE(11,510)
0100 510  FORMAT(10/,12X,"CALCULO DE LA ACTIVIDAD DEL KR-85 EN UN
0101      + "MUESTRA GASEOSA",/,11X,58(" "),/)
0102      WRITE(11,520)(LABEL(I),I=1,20)
0103 520  FORMAT(/,15X,"Referencia: ",20A2,/)
0104      GO TO (11,22,33),NOP
0105 11    WRITE(11,521)
0106 521  FORMAT(15X,"Tipo de la Muestra: Ambiental sin Portador",
0107      GO TO 44
0108 22    WRITE(11,522)
0109 522  FORMAT(15X,"Tipo de la Muestra: Ambiental con Portador",
0110      GO TO 44

```

```

11 33 WRITE(11,523)
12 523 FORMAT(15X,"Tipo de la Muestra: de Efluentes Nucleares",/)
13 44 WRITE(11,530)N,SN,VM,SVM
14 530 FORMAT(/,15X,"DATOS DE ENTRADA",/,15X,50("-"),2/,15X,
15 +"Numero de cuentas",13X,F10.2," +- ",F6.2,/,15X,
16 +"Volumen muerto (ml)",11X,F10.2," +- ",F6.2)
17 WRITE(11,540)P,SP,VV,SVV
18 540 FORMAT(15X,"Presion (mm Hg)",15X,F10.2," +- ",F6.2,/,15X,
19 +"Volumen Vial (ml)",13X,F10.2," +- ",F6.2)
20 WRITE(11,550)T,ST,EFI1,SEFI1
21 550 FORMAT(15X,"Temperatura (grados Kelvin)",3X,F10.2," +- ",F6.2,/,
22 +15X,"Eficiencia conteje (%)",8X,F10.2," +- ",F6.2,/)
23 IF(NOP.EQ.1)GO TO 1000
24 WRITE(11,560)ACPA,SACPA,VIP
25 560 FORMAT(15X,"Actividad inicial Patron dpm",2X,F10.2,
26 +" +- ",F6.2,/,15X,"Volumen inicial Patron (ml)",3X,
27 +F10.2)
28 IF(NOP.EQ.3)GO TO 888
129 WRITE(11,561)VIK
130 561 FORMAT(15X,"Volumen inicial Krypton (ml)",2X,F10.2,/)
131 GO TO 1000
132 888 WRITE(11,562)EFR1,SEFR,VOLT
133 562 FORMAT(15X,"Eficiencia de Recuperacion (%)",F10.2," +- ",
134 +F6.2,/,15X,"Volumen total (m3)",12X,F10.2,/)
135 1000 WRITE(11,610)
136 610 FORMAT(2/,15X,"RESULTADOS",/,15X,50("-"))
137 WRITE(11,620)B,SB,VT,SVT
138 620 FORMAT(/,15X,"Presion * Volumen Vial",8X,F10.2," +- ",
139 +F6.2,/,15X,"Volumen total del Gas (ml)",4X,F10.2," +- ",F6.2)
140 WRITE(11,630)VK,SVK,H,SH
141 630 FORMAT(15X,"Volumen del Kr-85 (ml)",8X,F10.2," +- ",F6.2,
142 +/,15X,"Volumen Kr * Efic. conteje",4X,F10.2," +- ",F6.2,/)
143 IF(NOP-2)1001,1002,1003
144 1002 WRITE(11,631)APRIM,SAPR
145 631 FORMAT(15X,"Actividad en dpm",14X,F10.2," +- ",F6.2)
146 GO TO 1001
147 1003 WRITE(11,631)ASEG,SASEG
148 1001 SACT=100.*SACT/ACTIV
149 WRITE(11,640)ACTIV,SACT
150 640 FORMAT(2/,15X,"ACTIVIDAD DEL Kr-85 (pCi/m3) ",F10.2,
151 +" +- ",F5.2," %",/,12X,56("**"))
152 WRITE(1,999)
153 999 FORMAT(3X,"OTRA MUESTRA 1, FINAL 2")
154 READ(1,*)IF
155 GO TO(9,9999),IF
156 9999 END
157 C
158 SUBROUTINE SIGMA(A,SA,B,SB,X,SX)
159 C SUBROUTINA QUE CALCULA LA DESVIACION TIPICA DE UNA MAGNITUD
160 C A PARTIR DE LAS MAGNITUDES DE LAS QUE DEPENDE Y DE SUS CO-
161 C RRESPONDIENTES DESVIACIONES TIPICAS.
162 SX=X*SQRT(((SA/A)**2)+((SB/B)**2))
163 RETURN
164 END
165 END$

```

CALCULO DE LA ACTIVIDAD DEL KR-85 EN UNA MUESTRA GASEOSA

Referencia: Tanque de decaimiento C.N. Zorita

Tipo de la Muestra: de Efluentes Nucleares

DATOS DE ENTRADA

Numero de cuentas	1135265.70 +- 73.34
Volumen muerto (ml)	.10 +- .05
Presion (mm Hg)	49.98 +- .32
Volumen Vial (ml)	19.78 +- .61
Temperatura (grados Kelvin)	298.50 +- .17
Eficiencia contaje (%)	62.50 +- 5.00
Actividad inicial Patron dpm	39.32 +- .07
Volumen inicial Patron (ml)	2.65
Eficiencia de Recuperacion (%)	41.13 +- 4.80
Volumen total (m3)	.10E-02

RESULTADOS

Presion * Volumen Vial	988.60 +- 31.14
Volumen total del Gas (ml)	1.19 +- .04
Volumen del Kr-85 (ml)	1.09 +- .06
Volumen Kr * Efic. contaje	.68 +- .07
Actividad en dpm	1.82E+06 +- 164077

ACTIVIDAD DEL Kr-85 (pCi/m3) 1.99E+09 +- 14.76%

CALCULO DE LA ACTIVIDAD DEL KR-85 EN UNA MUESTRA GASEOSA

Referencia: Tanque de desgasificacion Zorita

Tipo de la Muestra: de Efluentes Nucleares

DATOS DE ENTRADA

Numero de cuentas	3043492.00 +- 123.36
Volumen muerto (ml)	.08 +- .06
Presion (mm Hg)	79.97 +- .32
Volumen Vial (ml)	19.78 +- .61
Temperatura (grados Kelvin)	301.00 +- .17
Eficiencia contaje (%)	56.50 +- 5.00
Actividad Inicial Patron dpm	39.32 +- .07
Volumen Inicial Patron (ml)	2.62
Eficiencia de Recuperacion (%)	67.17 +- 4.80
Volumen total (m3)	.68E-04

RESULTADOS

Presion * Volumen Vial	1581.81 +- 49.19
Volumen total del Gas (ml)	1.89 +- .06
Volumen del Kr-85 (ml)	1.81 +- .08
Volumen Kr * Efic. contaje	1.02 +- .10
Actividad en dpm	5.39E+06 +- 297806

ACTIVIDAD DEL Kr-85 (pCi/m3) 5.35E+10 +- 9.04%

CALCULO DE LA ACTIVIDAD DEL KR-85 EN UNA MUESTRA GASEOSA

Referencia: Chimenea sin descarga C.N. Zorita

Tipo de la Muestra: de Efluentes Nucleares

DATOS DE ENTRADA

Numero de cuentas	3314.71 +- 4.12
Volumen muerto (ml)	.09 +- .05
Presion (mm Hg)	81.97 +- .32
Volumen Vial (ml)	19.78 +- .61
Temperatura (grados Kelvin)	296.00 +- .17
Eficiencia contaje (%)	56.00 +- 5.00
Actividad inicial Patron dem	39.32 +- .07
Volumen inicial Patron (ml)	2.69
Eficiencia de Recuperacion (%)	69.70 +- 4.80
Volumen total (m3)	.18E+00

RESULTADOS

Presion * Volumen Vial	1621.37 +- 50.40
Volumen total del Gas (ml)	1.97 +- .06
Volumen del Kr-85 (ml)	1.88 +- .08
Volumen Kr * Efic. contaje	1.05 +- .10

Actividad en dem 5.85E+03 +- 311.19

ACTIVIDAD DEL Kr-85 (PCI/m3) 2.10E+04 +- 8.70%

CALCULO DE LA ACTIVIDAD DEL KR-85 EN UNA MUESTRA CASEOSA

Referencia: Chimenea con descarga C.N. Zorita

Tipo de la Muestra: de Efluentes Nucleares

DATOS DE ENTRADA

Numero de cuentas	19930.92 +- 10.00
Volumen muerto (ml)	.08 +- .06
Presion (mm Hg)	75.97 +- .32
Volumen Vial (ml)	19.78 +- .61
Temperatura (grados Kelvin)	294.00 +- .17
Eficiencia conteo (%)	56.50 +- 5.00
Actividad inicial Patron dpm	39.32 +- .07
Volumen inicial Patron (ml)	2.70
Eficiencia de Recuperacion (%)	65.18 +- 4.80
Volumen total (m3)	.18E+00

RESULTADOS

Presion * Volumen Vial	1502.69 +- 46.77
Volumen total del Gas (ml)	1.84 +- .06
Volumen del Kr-85 (ml)	1.76 +- .08
Volumen Kr * Efic. conteo	.99 +- .10
Actividad en dpm	3.52E+04 +- 2014.8

ACTIVIDAD DEL Kr-85 (pCi/m3) 1.35E+05 +- 9.33%

CALCULO DE LA ACTIVIDAD DEL KR-85 EN UNA MUESTRA GASEOSA

Referencia: Porteria de la C.N. Zorita

Tipo de la Muestra: Ambiental con Portador

DATOS DE ENTRADA

Numero de cuentas	41.00 +- .60
Volumen muerto (ml)	.10 +- .05
Presion (mm Hg)	82.97 +- .32
Volumen Vial (ml)	19.78 +- .61
Temperatura (grados Kelvin)	292.00 +- .17
Eficiencia conteo (%)	55.50 +- 5.00
Actividad inicial Patron dpm	39.32 +- .07
Volumen inicial Patron (ml)	2.69
Volumen inicial Krypton (ml)	.41

RESULTADOS

Presion * Volumen Vial	1641.15 +- 51.01
Volumen total del Gas (ml)	2.02 +- .06
Volumen del Kr-85 (ml)	1.92 +- .08
Volumen Kr * Efic. conteo	1.06 +- .11
Actividad en dpm	3.31E+01 +- 29.23

ACTIVIDAD DEL Kr-85 (pCi/m3) 1.70E+01 +- 88.28%

CALCULO DE LA ACTIVIDAD DEL KR-85 EN UNA MUESTRA GASEOSA

Referencia: Residencia de la C.N. de Zorita

Tipo de la Muestra: Ambiental sin Portador

DATOS DE ENTRADA

Numero de cuentas	10.35 +- .68
Volumen muerto (ml)	.17 +- .04
Presion (mm Hg)	25.99 +- .32
Volumen Vial (ml)	19.78 +- .61
Temperatura (grados Kelvin)	302.00 +- .17
Eficiencia conteo (%)	72.00 +- 5.00

RESULTADOS

Presion * Volumen Vial	514.08 +- 17.07
Volumen total del Gas (ml)	.61 +- .02
Volumen del Kr-85 (ml)	.44 +- .04
Volumen Kr * Efic. conteo	.32 +- .04

ACTIVIDAD DEL Kr-85 (pCi/m3) 1.67E+01 +- 13.95%

154

ANEXO IV

ANEXO IV

SITUACION ACTUAL Y FUTURO PREVISIBLE DE LA ENERGIA NUCLEAR PROCEDENTE DE CENTRALES NUCLEARES.

Introducción

Consideramos los datos que vamos a citar a continuación, de interés, en relación con los valores de Kr-85 obtenidos, a fin de poder situar estos valores dentro de una situación mundial de producción de este radio-nucleido y así mismo, su significación frente a un futuro más o menos previsible de posible incremento o disminución como se ha indicado anteriormente.

Potencia nuclear instalada, y a instalar a corto plazo

El crecimiento general de población y del desarrollo económico, hacen que la demanda energética mundial continúe creciendo, y por lo tanto, haciéndose cada vez más evidente la escasez de energía primaria y la necesidad, en estos momentos, de energía eléctrica, procedente de centrales nucleares. Según datos recientes, puede afirmarse que existen en todo el mundo 257 centrales nucleares en explotación con una capacidad total de 152.471 MWe y 238 en construcción con una potencia de 231.896 MWe, distribuidas en 22 países del mundo, cuyo número de reactores y potencia se detallan en la tabla XIV (63).

TABLA XIV

Potencia nuclear mundial a mitad de 1981 según datos suministrados por los respectivos países (63).

País	Nº de reactores	Potencia (MWe netos)
Argentina	1	319
Bélgica	4	1.660
Bulgaria	3	1.260
Canadá	11	5.516
Checoslovaquia	2	840
España	4	1.953
Estados Unidos de América	74	54.442
Finlandia	4	2.160
Francia	30	21.606
India	4	784
Italia	4	1.447
Japón	24	15.007
Países Bajos	2	564
Pakistán	1	125
Reino Unido	18	8.118
República de Corea	1	564
República Democrática de Alemania	5	1.760
República Federal de Alemania	14	8.620
Suecia	9	6.455
Suiza	4	1.926
Taiwán	3	2.159
URSS	35	15.250
22 países	257	152.471

En España la potencia nuclear instalada es de 1120 MWe lo que representa el 6,3 % de nuestra producción de energía eléctrica y el 2% del consumo total de energía primaria.

En las tablas XV y XVI se indican las centrales nucleares españolas en explotación y construcción respectivamente así como sus características y tipos (45).

Igualmente en la Fig. 12 se representa la localización de dichas Centrales en explotación, construcción y fase previas (36).

Las cuatro Centrales que se encuentran en funcionamiento en estos momentos corresponden respectivamente, al tipo de agua ligera en sus dos vertientes, B.W.R. y P.W.R., que utilizan uranio enriquecido como combustible, y al tipo de reactores grafito-gas, de uranio natural.

Futuro previsible de la industria nuclear

El crecimiento energético de los países industrializados, será menor en el futuro que en los últimos treinta años. Para los países en desarrollo, hay un replanteamiento de Centrales, para entrar en servicio dentro de la década de los 80.

Las previsiones para el futuro en nuestro país están basadas en lo establecido en el Plan Energético

TABLA XV

Centrales nucleares españolas en explotación

Central	Emplazamiento	Propietario	Potencia MWe	Tipo	Año de trada servic
José Ca- brera	Almonacid de Zorita (Guadalajara)	Unión Eléctri- ca	160	Agua a presión U enri- quecido	1.96
Garroña	Sta. María de Garroña (Burgos)	Nuclenor Iberduero 50% Viesgo 50%	460	Agua en ebullición U enrique- cido	1.97
Vandellós	Vandellós (Tarragona)	Hifrensa Fecsa 23% Enher 23% H. Cat. 23% H. Segre 6% EDF 25%	500	Grafito- gas U natural	1.97
Almaraz 1	Almaraz (Cáceres)	Unión Eléctri- ca Sevillana Elec.	930	Agua a pre- sión U enrique- cido	1.9

TABLA XVI

Centrales nucleares españolas en construcción.

Central	Emplazamiento	Propietario	Potencia MWe	Tipo	Año de en- trada en servicio
Almaraz II	Almaraz (Cáceres)	Unión Elec. Hidr. Española Sevillana Elec.	930	Agua a presión U enrique- cido	1.982
Lemoniz I	Lemoniz (Vizcaya)	Iberduero	930	Idem	1.982
Lemoniz II	Idem	Idem	930	Idem	1.982
Ascó I	Ascó (Tarragona)	FECSA	930	Idem	1.982
Ascó II	Idem	FECSA, ENHER Hidr. Cat. Hidr. Segre	930	Idem	1.982
Cofrentes	Cofrentes (Valencia)	Hidr. Española	975	Agua a abullición U enrique- cido	1.982
Valdecaba- llos I	Valdecaba- llos (Badajoz)	Hidr. Española Sevillana Elec.	975	Idem	1.985
Valdecaba- llos II	Idem	Idem	975	Idem	1.986
Trillo	Trillo (Guadalajara)	Unión Eléc. El. Reun. Zara. En. Ind. Arago.	1.030	Agua a presión U enrique- cido	1.986

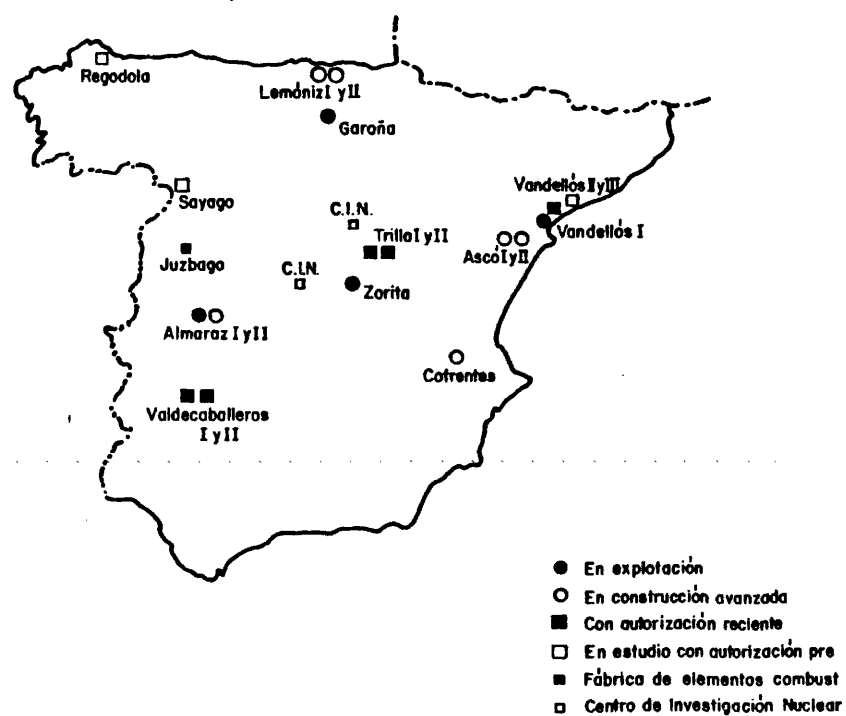


FIG.12-SITUACION DE LAS CENTRALES E INSTALACIONES NUCLEARES ESPAÑOLAS

Nacional ya citado, y dada la política energética actual el desarrollo nuclear, seguirá siendo de interés primordial.

Se espera que para fines de siglo, la energía nucleoelectrica llegue a representar el 26-35% del total de la electricidad producida y el 12-16% del total de energía primaria.

152

ANEXO V

ANEXO V

INSTALACIONES UBICADAS EN EL CENTRO NACIONAL DE ENERGIA
NUCLEAR "JUAN VIGON" - MADRID

Sin caracter exhaustivo en este centro se encuentran:

- Los reactores JEN I, JEN II y CORAL I.
- Laboratorios de producción de isótopos y sus aplicaciones.
- Laboratorios y nave de Física.
- Laboratorios de Química Analítica y Medio Ambiente.
- Naves y laboratorios de Ingeniería y Metalurgia.
- Instalaciones de tratamiento de Combustibles Irradiados.
- Celdas metalúrgicas.
- Laboratorios y servicios de Medicina y protección.
- Laboratorios y servicios de descontaminación y tratamiento de residuos radiactivos.
- Laboratorios de Biología, Biofísica y Bioquímica.
- Nave y laboratorios de Termofluidodinámica.
- Laboratorios de Geología e Investigación Minera.
- Talleres generales, Obras.
- Edificios de Seguridad, Biblioteca, Documentación y Centros de Cálculo.
- Edificio de Dirección y Administración.

